

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ



ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ НАУК

Том 2. Химия

Сборник научных трудов
XX Международной конференции студентов, аспирантов
и молодых ученых
25–28 апреля 2023 г.

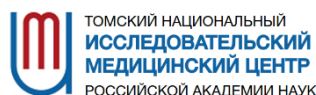
PROSPECTS OF FUNDAMENTAL SCIENCES DEVELOPMENT

Volume 2. Chemistry

Abstracts
XX International Conference of students, graduate students
and young scientists
April 25–28, 2023



Национальный
исследовательский
**Томский
государственный
университет**



Томск 2023

УДК 501:004(063)
ББК 72:32.81л0
П27

П27 **Перспективы развития фундаментальных наук** : сборник трудов XX Международной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых (Томск, 25–28 апреля 2023 г.) : в 7 томах. Том 2. Химия / под ред. И.А. Курзиной, Г.А. Вороновой. – Томск : Изд-во Томского политехнического университета, 2023. – 274 с.

ISBN 978-5-4387-1138-4 (т. 2)
ISBN 978-5-4387-1136-0

Сборник содержит труды участников XX Международной конференции студентов, аспирантов и молодых учёных «Перспективы развития фундаментальных наук», представленные на секции «Химия».

Предназначен для студентов, аспирантов, молодых ученых и преподавателей, специализирующихся в области синтеза и изучения свойств функциональных материалов, физико-химических методов исследования материалов, наноматериалов, экологии, органического синтеза, а также катализа и нефтехимии.

УДК 501:004(063)
ББК 72:32.81л0

Редакционная коллегия

И.А. Курзина, доктор физико-математических наук, доцент;
Г.А. Воронова, кандидат химических наук, доцент;
С.А. Поробова.

ISBN 978-5-4387-1138-4 (т. 2)
ISBN 978-5-4387-1136-0

© ФГАОУ ВО НИ ТПУ, 2023

Tomsk International Science Program (TISP) «Molecular engineering»



The program is related to biological systems engineering. With the application of the concepts and methods of biology (and, secondly, physics, chemistry, mathematics and computer science) to solve actual problems related to the sciences of living organisms or their applications, using analytical and synthetic methodologies of engineering. Biological engineering mainly uses the rapidly developing field of molecular biology and chemoinformatics to study and develop the applications of living organisms.

Studying under this educational program is carried out in the form of full-time studying, including online studying and distance learning technologies. The program is based on problem-based learning (PBL) approach, which is more effective than traditional way of education. Students will actively acquire knowledge and skills needed for your career prospects, your future. With PBL, students are solving complex, interdisciplinary and real-life academic problems.

Full-time form of education

Duration of study - 4 years

Areas of professional activity: healthcare, food industry, chemical, chemical-technological production, cross-cutting professional activities in industry

Study language - English

Tuition fees: 289,510 rubles a year

Admission exams: 2 exams, of which mathematics (mandatory) and a choice of chemistry, physics or computer science. Taking exams online from January to August 2022

Program Application Deadlines: January 10 - August 20, 2022. Application Link <https://admissions.tsu.ru/>

Objective of the program: Training of a specialist in the field of molecular engineering, capable of conducting applied research focused on development for a specific task of the enterprise. The program is aimed at training specialists with good mathematical, chemical, biological and IT fundamental background.

Basic disciplines: chemistry, biology, bioinformatics, biochemistry, mathematics, computer science and basic programming, metabolomics, organic synthesis, biomaterials science, applied medical biotechnology, large workshop on medical biotechnology.

The objects of professional activity of graduates are: microorganisms, cellular structures of animals and plants, viruses, enzymes, biologically active chemicals; devices and equipment for studying the properties of used microorganisms, cellular structures and substances obtained with their help in laboratory and industrial conditions; plants and equipment for biotechnological processes; means of quality control of raw materials, semi-finished products and finished products. The field of activity of graduates extends from the creation of artificial organs using technical means or the search for ways to grow organs and tissues using regenerative medicine methods to compensate for reduced or lost physiological functions (biomedical engineering) and to the development of genetically modified organisms, for example, agricultural plants and animals (genetic engineering), as well as molecular design of compounds with desired properties (chemoinformatics, protein engineering, engineering enzymology).

Places for internships for students and subsequent employment of graduates:

Pharmaceutical companies, biotechnology companies, Research Medical Centers, scientific laboratories. Graduates of the undergraduate program can continue their studies at the master's program at TSU or other universities. From the 4th year there is a selection for the double degree program (TSU-France, ParisTech University) «Translational chemical and biomedical technologies» of the master's level.



tisp_tsu



tisp.tsu



tsuTISP

tisp.tsu.ru/apply/



АВТОНОМНАЯ МАГИСТЕРСКАЯ ПРОГРАММА «ТРАНСЛЯЦИОННЫЕ ХИМИЧЕСКИЕ И БИМЕДИЦИНСКИЕ ТЕХНОЛОГИИ»



Химический
факультет



САЕ Институт «Умные
материалы и технологии»

Направление подготовки	Химия
Факультет	Химический факультет
Форма обучения	Смешанный формат обучения
Продолжительность программы	2 года
Язык обучения	Русский
Бюджетные места	20

Условия приёма

Приём на первый курс магистратуры проводится на конкурсной основе по заявлениям лиц, имеющих высшее образование. Победители и призеры олимпиад («Магистр ТГУ», «Химия биотехнологий», «Я - профессионал») имеют возможность получить максимальный балл за вступительный экзамен.

Вступительные испытания: экзамен по химии, собеседование.

Магистерская программа включает возможность обучения по программе двойного диплома совместно с университетом Chimie ParisTech (Франция). За период обучения по одной программе магистратуры можно получить дипломы двух Университетов, углублено освоить курсы химической технологии и инженерии материалов.

КЛЮЧЕВЫЕ ДИСЦИПЛИНЫ ПРОГРАММЫ

Основы общей иммунологии	Введение в медицинскую биологическую химию	Молекулярные методы в биомедицинских исследованиях
Основы клеточной биологии и диагностики клеточных систем	Химические технологии в медицине	Основы биоинформатики
Физико-химические методы анализа органических соединений и фармацевтических субстанций	Биоматериаловедение	Прикладная биоинформатика
		Молекулярная онкология

Магистратура «Трансляционные химические и биомедицинские технологии» – ЭТО:

- междисциплинарные знания на стыке химии, биологии, фармакологии, клеточной и молекулярной биомедицины
- компетенции по проведению доклинических и клинических испытаний, разработка технологического регламента, сертификации, маркетингу и малотоннажному производству продукта
- стажировки в ведущих мировых университетах
- диплом международного уровня
- работа с новыми технологиями
- освоение полного цикла получения продукта: синтез-исследование, доклинические исследования, сертификация, маркетинг

КОНТАКТЫ

Менеджер программы: **Шаповалова Елена**, +7 (953) 928 15 49, egshapovalova@yandex.ru
Заявки оставляйте на сайте: chembiomed.ru или через telegram-бота @smii_tsu_bot

chembiomed.ru [chembiomed](https://vk.com/chembiomed)



ПРЕИМУЩЕСТВА ПРОГРАММЫ

- Обучение на базе научных центров ТГУ и Томского НИЦМ, университетов Гейдельберга и Мюнстера (Германия)
- Ведущие зарубежные и российские специалисты
- Индивидуальная образовательная траектория
- Более 30% учебных дисциплин составляют курсы по выбору
- Виртуальные лаборатории Labster (Технический университет Дании)
- Востребованность специалистов по трансляционным химическим и биомедицинским технологиям

ВЕДУЩИЕ ПРЕПОДАВАТЕЛИ



Курина Ирина Александровна
Руководитель магистерской программы, д.ф.м.-н., доцент, заведующая базовой кафедрой природных соединений, фармацевтической и медицинской химии ХФ ТГУ, зам. заведующего лабораторией трансляционной клеточной и молекулярной биомедицины, НИ ТГУ, Томск, Россия.



Клышкова Юлия Георгиевна
Соруководитель магистерской программы, д.б.н., профессор, зав. лабораторией трансляционной клеточной и молекулярной биомедицины, НИ ТГУ, Томск, Россия. Университет Гейдельберга, Медицинский факультет, Заведующая Отделом Врожденного Иммуитета и Иммунологической Толерантности Института Трансфузионной Медицины и Иммунологии, Мангейм, Германия.



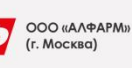
Рыбов Вячеслав Валерьевич
д.м.н., заместитель директора по научной и лечебной работе НИИ кардиологии Томского НИМЦ, и. о. руководителя отделения неотложной кардиологии, профессор кафедры кардиологии ФПК и ППС СибГМУ, в. н. с. лаборатории трансляционной и клеточной биомедицины НИ ТГУ.



Чурина Елена Георгиевна
д.м.н., профессор кафедры органической химии ХФ ТГУ, врач иммунолог-аллерголог, профессор кафедры патофизиологии СибГМУ, член российской ассоциации аллергологов и клинических иммунологов, Томск, Россия.



Хайнрих Лотар Альфред
д.х.н., в.н.с. лаборатории трансляционной клеточной и молекулярной биомедицины НИ ТГУ, Томск, Россия. President of marcotech oHG, Honorary professor of the Westphalian Wilhelms University, Muenster. Руководитель блока инновационных материалов для регенеративной медицины, Мюнстер, Германия.



Инженер-технолог

Инженер-разработчик

Инженер-исследователь



СОРБЕНТЫ • ТЕХНОЛОГИЯ ПРОИЗВОДСТВА • НАНОСТРУКТУРНЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ
ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ • НОВЫЕ ТИПЫ МАТЕРИАЛОВ
ЭЛЕКТРОННЫЙ УЧЕБНЫЙ КУРС • ВИРТУАЛЬНЫЕ ЛАБОРАТОРНЫЕ РАБОТЫ

Дополнительная профессиональная образовательная программа профессиональной переподготовки по теме

«МЕТОДЫ РАЗРАБОТКИ И ТЕХНОЛОГИИ ПРОИЗВОДСТВА ПЕРСПЕКТИВНЫХ НАНОСТРУКТУРНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ И СОРБЕНТОВ ДЛЯ НЕФТЕХИМИЧЕСКОГО ПРОИЗВОДСТВА»

- Основана на компетентностном подходе
- Использует вариативно-модульный принцип построения образовательного процесса
- Выбор модуля обеспечивает формирование требуемых профессиональных компетенций
- Содержание программы разработано в соответствии с потребностями предприятий-производителей катализаторов и сорбентов.

Руководитель программы:

Курзина Ирина Александровна

Kurzina99@mail.ru

Томский государственный университет

САЕ Институт «Умные материалы и технологии»

г. Томск, пр. Ленина, 36



САЕ Институт «Умные материалы и технологии»



ФОНД ИНФРАСТРУКТУРНЫХ И ОБРАЗОВАТЕЛЬНЫХ ПРОГРАММ
Группа РОСНАНО

г. Томск

СОДЕРЖАНИЕ

ПУТИ ПОВЫШЕНИЯ ЭФФЕКТИВНОСТИ КАТАЛИТИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ С.И. Решетников	12
ПОЛУЧЕНИЕ ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКИ АКТИВНЫХ ПЛЕНОК ДИОКСИДА ТИТАНА НА ВОЛОКНИСТОМ МАТЕРИАЛЕ К. Абжалиева, А.А. Бузаев, В.А. Ткачук	13
MoW-СОДЕРЖАЩИЕ АЛЮМООКСИДНЫЕ КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СИСТЕМЫ ОБЛАГОРАЖИВАНИЯ УГЛЕВОДОРОДНОГО СЫРЬЯ: СИНТЕЗ И СВОЙСТВА А.С. Акимов, У.А. Фролова, Н.А. Жиров	16
ELECTROCHEMICAL DETERMINATION OF SILVER NANOPARTICLES ON FLEXIBLE LASER-REDUCED GRAPHENE OXIDE SENSOR SA. Aljasar, E.S. Marchenko, G.A. Vaigonakov	19
ИССЛЕДОВАНИЕ СПЕКТРАЛЬНО-ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫХ СВОЙСТВ МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСОВ ДИПИРРОМЕТЕНОВ М.В. Ашмарина	22
ИОДОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ГЛЮКОЗЫ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ТВЕРДОФАЗНОЙ ЭКСТРАКЦИИ ИОДА В ПОЛИМЕТАКРИЛАТНУЮ МАТРИЦУ О.А. Баженова	25
НАНОКОМПОЗИТ ПММ-AG ⁰ ДЛЯ КОЛОРИМЕТРИЧЕСКОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ ГЛЮКОЗЫ ГЛЮКОЗООКСИДАЗНЫМ МЕТОДОМ С.К. Брагина	28
ВЛИЯНИЕ ПЛАЗМЕННОГО МОДИФИЦИРОВАНИЯ НА ПОВЕРХНОСТНЫЕ СВОЙСТВА ПОЛИЛАКТИДА И ПОЛИТЕТРАФТОРЭТИЛЕНА А.А. Брюзгина, Л.В. Домрачева, О.А. Лапуть	31
ИССЛЕДОВАНИЕ НЕОКИСЛИТЕЛЬНОЙ КОНВЕРСИИ МЕТАНА НА Mo-ZR/ZSM-5 КАТАЛИЗАТОРАХ Ж.Б. Будаев, Л.Л. Коробицына, А.А. Степанов	34
ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ АНТИАРОМАТИЧЕСКИХ РАСШИРЕННЫХ ПОРФИРИНОВ С ИОНОМ CL ⁻ НА МАГНИТНО-ИНДУЦИРОВАННЫЕ КОЛЬЦЕВЫЕ ТОКИ Л.И. Валиулина	37
ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ БАЗАЛЬТОВЫХ ВОЛОКОН НА ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ ТЕХНИЧЕСКОГО АЛЮМИНИЯ В.Д. Валихов, И.Л. Синкина	40
СТЕРЕОЛИТОГРАФИЧЕСКАЯ 3-D ПЕЧАТЬ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ZRO ₂ Я.Ю. Верхошанский, Д.А. Ткачев	43
ПРИМЕНЕНИЕ ВЭЖХ-ИСП-АЭС И ВЭЖХ-ЭСИ-МС ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ СОСТАВА ПОЛИОКСОМЕТАЛЛАТОВ В РАСТВОРЕ В.В. Волчек	46
ИССЛЕДОВАНИЕ НИТРАТОВ БАКТЕРИАЛЬНОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ СОВРЕМЕННЫМИ МЕТОДАМИ АНАЛИЗА Ю.А. Гисматулина	49
НИТРАТЫ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ ИЗ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ, ПОЛУЧЕННОЙ В ОПЫТНО-ПРОМЫШЛЕННЫХ УСЛОВИЯХ ИЗ МИСКАНТУСА СОРТА КАМИС Ю.А. Гисматулина, А.А. Корчагина	52
ПОЛУЧЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ НАНЕСЕННЫХ ПАЛЛАДИЙ-ВИСМУТОВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ ДЛЯ СИНТЕЗА ГЛЮКОНОВОЙ КИСЛОТЫ С.А. Гулевич	55
ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ЖИДКОФАЗНОГО ПЕРОКСИДНОГО ОКИСЛЕНИЯ ФЕНОЛА В ВОДНОЙ СРЕДЕ В ПРИСУТСТВИИ КАТАЛИЗАТОРОВ НА ОСНОВЕ ОКСИДА MNFe ₂ O ₄ И ЦЕЛЛЮЛОЗЫ В.В. Гуровский, А.А. Перебейнос, А.К. Петренко, Т.И. Мищенко, Н.В. Громов	58

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ КУКУРБИТУРИЛОВ С СОЛЯМИ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ А.Н. Гусяков, Ю.Д. Разгуляева, Т.Т. Бурханбаева	61
ИССЛЕДОВАНИЕ ОПТИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ ИТРИЙ-АЛЮМИНИЕВОГО ГРАНАТА, АКТИВИРОВАННОЙ ОКСИДОМ ЦЕРИЯ Д.Е. Деулина, В.Д. Пайгин	64
MACHINE LEARNING REINFORCED BY GENETIC ALGORITHM: A PLATFORM TO DISCOVER SELECTIVELY CYTOTOXIC NANOMATERIALS FOR DRUG DELIVERY SYSTEMS S. Jyakhwo, N. Serov	67
СИНТЕЗ КЕРАМИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ВЫСОКОЭНТРОПИЙНОЙ СИСТЕМЫ HF-TI-FE-V-CR-N Н.С. Евсеев, А.Е. Матвеев, И.А. Бельчиков	69
МОРФОЛОГИЯ, ФАЗОВЫЙ СОСТАВ И СТРУКТУРА НАНЕСЁННЫХ NI-MO КАТАЛИТИЧЕСКИХ СИСТЕМ Н.А. Жиров, А. С. Акимов	72
ОЦЕНКА ВЛИЯНИЯ ОКИСЛИТЕЛЬНОЙ ОБРАБОТКИ ВОДЫ НА ЭФФЕКТИВНОСТЬ ЕЁ ОЧИСТКИ МЕТОДОМ ИОННОГО ОБМЕНА М.В. Загуменнова, Д.Н. Жукова	75
ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ ХВОЙНЫХ ЭКСТРАКТОВ НА РОСТ, РАЗВИТИЕ И НАЛИЧИЕ ВОЗБУДИТЕЛЕЙ ВИРУСНЫХ ЗАБОЛЕВАНИЙ В РАСТЕНИЯХ КАРТОФЕЛЯ В УСЛОВИЯХ IN VITRO А.М. Захаркина, Е.В. Хаксар, А.Е. Мудрикова	78
GROWTH-STIMULATING EFFECT OF SIBERIAN FIR EXTRACTS ON WHEAT 'LICAMERO' SEEDS А.М. Zakharkiva, D.A. Saveleva, L.G. Makarova	81
РАЗРАБОТКА СПОСОБА ПЕРЕРАБОТКИ ДИАТОМИТА ДЛЯ СИНТЕЗА СОРБЕНТОВ А.В. Зубков	84
СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ, ПОЛУЧЕННЫХ ИЗ ПЛАЗМЫ ПОЛОЖИТЕЛЬНОГО СТОЛБА ТЛЕЮЩЕГО РАЗРЯДА В ПОТОКЕ АРГОНА Д.А. Зуза, В.О. Нехорошев	87
СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ НАНОЛЮМИНОФОРОВ GDF ₃ :Tb ДЛЯ РЕНТГЕНОФОТОДИНАМИЧЕСКОЙ ТЕРАПИИ ОНКОЛОГИЧЕСКИХ ЗАБОЛЕВАНИЙ П.Д. Зыкова	90
ИЗУЧЕНИЕ КИСЛОТНО-ОСНОВНЫХ СВОЙСТВ АЛЮМООКСИДНЫХ АДСОРБЕНТОВ ИНДИКАТОРНЫМ МЕТОДОМ А.В. Иноземцева, М.П. Санду	93
ВЛИЯНИЕ МОЛЬНОГО СООТНОШЕНИЯ РЕАГЕНТОВ НА КИНЕТИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ РЕАКЦИИ 2,4,6-ТРИМЕТИЛ-1,3,5-ГЕКСАГИДРОТРИАЗИН ТРИГИДРАТА С ГЛИОКСАЛЕМ К.А. Исакова	96
КАТАЛИТИЧЕСКОЕ ОКИСЛЕНИЕ КИСЛОТ ВЫДЕЛЕННЫХ ИЗ РАСТИТЕЛЬНЫХ МАСЕЛ Р.Ю. Казиева	99
ПОЛУЧЕНИЕ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ СИСТЕМЫ TI-AL С ДОБАВКОЙ ГАФНИЯ « Н.И. Каракчиева, И. Амеличкин	102
ВЛИЯНИЕ МОЛЕКУЛЯРНОГО СТРОЕНИЯ ГАЛОГЕНЗАМЕЩЕННЫХ ФТАЛОЦИАНИНОВ МЕТАЛЛОВ НА СТРУКТУРНЫЕ ОСОБЕННОСТИ И СЕНСОРНЫЕ СВОЙСТВА ИХ ТОНКИХ ПЛЕНОК Д.Д. Клямер, А.С. Сухих, Д.В. Бонегардт	105

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОДУКТА ЭЛЕКТРОДУГОВОГО СИНТЕЗА В ОТКРЫТОЙ ВОЗДУШНОЙ СРЕДЕ ИЗ ВОЛЬФРАМОВОГО КОНЦЕНТРАТА РУДЫ А.И. Кокорина	108
ПЕРСПЕКТИВЫ СИНТЕЗА РАЦЕМИЧЕСКОЙ СМЕСИ МЕНТОЛА ИЗ ЦИТРАЛЯ НА КОМПОЗИТНОМ NI-ВЕТА-ЦЕОЛИТ-БЕНТОНИТ КАТАЛИЗАТОРЕ Д.А. Корешкова	111
ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ПЛАЗМЕННОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ НА ПОВЕРХНОСТНЫЕ СВОЙСТВА НЕТКАНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИЛАКТИДА А.Г. Коржова, С.Г. Туякова, О.А. Лапуть	115
КОНТРОЛИРУЕМЫЙ СИНТЕЗ СОПОЛИМЕРОВ СТЕАРИЛМЕТАКРИЛАТА С КИСЛОРОД- И АЗОТСОДЕРЖАЩИМИ МОНОМЕРАМИ И ИХ ИСПОЛЬЗОВАНИЕ В КАЧЕСТВЕ ПРИСАДОК К ДИЗЕЛЬНОМУ ТОПЛИВУ И.П. Криulichев, Е.С. Симакина, Е.Д. Долганов	118
PROCESS SIMULATION OF PLASMA-CHEMICAL SYNTHESIS OF OXIDE COMPOSITIONS FOR URANIUM-THORIUM TOLERANT ECONOMICAL FUEL HIGH-TEMPERATURE GAS-COOLED REACTORS А.А. Kuznetsova	121
РАЗРАБОТКА ЭМУЛЬСИОННОЙ ЛЕКАРСТВЕННОЙ ФОРМЫ 2,6-ДИИЗОБОРНИЛ-4-МЕТИЛФЕНОЛА: СКРИНИНГ КОМПОНЕНТОВ, ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И АПРОБАЦИЯ IN VIVO А.П. Лакеев	124
ОКИСЛЕНИЕ БЕНЗОЛА КИСЛОРОДОМ В ПЛАЗМЕ БАРЬЕРНОГО РАЗРЯДА: ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ СТЕНОК РЕАКТОРА А.В. Лещик	127
ПРИМЕНЕНИЕ ИНГИБИТОРОВ С НАНОЧАСТИЦАМИ ОКСИДА ЦИНКА ДЛЯ ВЫСОКОУГЛЕРОДИСТОЙ СТАЛИ В КОРРОЗИОННЫХ СРЕДАХ Х. Ли	130
СИНТЕЗ ПРОПИЛЕНКАРБОНАТА ИЗ ПРОПИЛЕНОКСИДА И CO ₂ В ПРИСУТСТВИИ ЦЕОЛИТОПОДОБНЫХ ИМИДАЗОЛАТНЫХ КАРКАСОВ: ЭФФЕКТ СТРУКТУРЫ И ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА И.А. Лукоянов, М.Н. Тимофеева, В.Н. Панченко, К.И. Шефер, М.С. Мельгунов	133
ПОЛУЧЕНИЕ pH-ЧУВСТВИТЕЛЬНЫХ ХИТОЗАН/ПОЛИВИНИЛОВЫЙ СПИРТ ДЛЯ АДРЕСНОЙ ДОСТАВКИ ЛЕКАРСТВ Д.Н. Лыткина, Р.Т. Садыков	136
ИССЛЕДОВАНИЕ ОБРАЗОВАНИЯ ПРОСТРАНСТВЕННОЙ СЕТКИ В КРИОГЕЛЯХ ПОЛИВИНИЛОВОГО СПИРТА Д.Н. Лыткина, Р.Т. Садыков	139
ВЛИЯНИЕ ВЯЗКОСТИ И ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ ПРЯДИЛЬНЫХ РАСТВОРОВ НА СТРУКТУРУ МЕМБРАН ИЗ ПОЛИТЕТРАФТОРЭТИЛЕНА ИЗГОТОВЛЕННЫХ МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОСПИННИНГА Е.Ю. Мельник, А.И. Казимиров	142
ВОЗМОЖНОСТЬ ВНЕДРЕНИЯ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК В СТРУКТУРУ ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО CVD АЛМАЗА А.С. Митулинский, В.А. Булах, С.П. Зенкин	145
СПЕКТРОСКОПИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ФОТОСЕНСИБИЛИЗАЦИОННЫХ СВОЙСТВ ГАЛОГЕНЗАМЕЩЕННЫХ ДИПИРРОМЕТЕНОВЫХ КОМПЛЕКСОВ ЦИНКА В.С. Носанов	148
РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ ПОЛИМЕРНЫХ БИОЦИДНЫХ ДОБАВОК ДЛЯ ЛАКОКРАСОЧНЫХ ПОКРЫТИЙ И ОТДЕЛОЧНЫХ МАТЕРИАЛОВ В.О. Окладникова, О.С. Очиров, М.Н. Григорьева, С.А. Стельмах	151
АКТИВАЦИЯ ПЕРОКСИМОНОСУЛЬФАТА КАЛИЯ ВИТАМИНОМ B12 В.С. Осокин, И.А. Деревеньков	154

СОЕДИНЕНИЯ, ОККЛЮДИРОВАННЫЕ АСФАЛЬТЕНАМИ НЕФТИ НАФТЕНО-АРОМАТИЧЕСКОГО ТИПА Д. Остапенко	157
ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОСВЯЗЕЙ СОСТАВА, КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ И ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫХ СВОЙСТВ ЦИНКСУЛЬФИДНЫХ ЛЮМИНОФОРОВ ПРИ ВОЗБУЖДЕНИИ ИОНИЗИРУЮЩИМ ИЗЛУЧЕНИЕМ О.О. Осьмак	160
ПРИМЕНЕНИЕ СПЕКАЮЩИХ ДОБАВОК ПРИ ИЗГОТОВЛЕНИИ КЕРАМИКИ ИЗ ИТТРИЙ-АЛЮМИНИЕВОГО ГРАНАТА В.Д. Пайгин, Д.Е. Деулина, Ж. Сюй	163
ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ НАПРЯЖЕНИЯ НА СТРУКТУРУ МЕМБРАНЫ АНОДНОГО ОКСИДА АЛЮМИНИЯ Пань Мэнхуа, Ци Синьюй, Цай Дини	166
СРАВНЕНИЕ КОМПОНЕНТНОГО СОСТАВА PENTAPHYLLOIDES FRUTICOSA (L.) O. SCHWARZ РАЗЛИЧНЫХ ПОПУЛЯЦИЙ П.И. Пастух, Д.В. Фисенко	169
ХАРАКТЕРИСТИКИ ШЛАКОВАНИЯ ТОПКИ ПАРОВОГО КОТЛА С ФАКЕЛЬНЫМ СЖИГАНИЕМ ТВЕРДОГО ТОПЛИВА ПРИ ПЕРЕВОДЕ НА КОМПОЗИЦИОННОЕ ЖИДКОЕ ТОПЛИВО К.К. Паушкина	172
ВЛИЯНИЕ СПОСОБОВ ВВЕДЕНИЯ МЕДИ НА ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТЕМНОГО TiO ₂ , ПОЛУЧЕННОГО ИМПУЛЬСНОЙ ЛАЗЕРНОЙ АБЛЯЦИЕЙ А.Д. Пименов, О.А. Реутова	175
МАРЛЯ МЕДИЦИНСКАЯ, МОДИФИЦИРОВАННАЯ НАНОЧАСТИЦАМИ ZNO-AG, С ВЫСОКОЙ АНТИБАКТЕРИАЛЬНОЙ АКТИВНОСТЬЮ А.О. Речкунова, А.М. Волков	178
ОПРЕДЕЛЕНИЕ КАЧЕСТВЕННОГО СОСТАВА ЭКСТРАКТОВ МОЖЖЕВЕЛЬНИКА ЛОЖНОКАЗАЦКОГО МЕТОДОМ ГАЗОВОЙ ХРОМАТО - МАСС СПЕКТРОМЕТРИИ О.В. Савельева, Д.В. Фисенко	181
СИНТЕЗ БИОСОВМЕСТИМОГО КОМПОЗИЦИОННОГО МАТЕРИАЛА НА ОСНОВЕ КРИОГЕЛЕЙ ПОЛИВИНИЛ СПИРТА И ФОСФАТОВ КАЛЬЦИЯ Р.Т. Садыков, К.Д. Шалыгина, Д.Н. Лыткина	184
СОВМЕСТНЫЙ КРЕКИНГ МАЗУТА С ПЭТ Н.С. Сергеев, Н.Н. Свириденко, Х.Х. Уразов	187
ОПТИМИЗАЦИЯ ПРОЦЕССА ПРОБОПОДГОТОВКИ ДЛЯ ПРОФИЛИРОВАНИЯ ЖИРНЫХ КИСЛОТ В СЛОЖНЫХ БИОЛОГИЧЕСКИХ МАТРИЦАХ В.С. Сидельников	190
ОБРАБОТКА СЕМЯН ПШЕНИЦЫ СОРТА «НАВРУЗ» ГУМИНОВЫМ ПРЕПАРАТОМ М.И. Солихова, А.Т. Ходжаев, Е.Б. Дайбова	193
ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ НЕКОТОРЫХ ГАЛОГЕНИД-ИОНОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ УГЛЕРОДНОГО КОМПОЗИТНОГО ЭЛЕКТРОДА Ю.М. Страшко	196
ВЛИЯНИЕ ЦЕНОСФЕРНОГО НАПОЛНИТЕЛЯ НА ТЕРМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЭЛАСТОМЕРНОГО КОМПОЗИЦИОННОГО МАТЕРИАЛА Н.О. Беляева, М.Е. Михайлова, А.Д. Булучевская	199
МЕХАНИЗМ ВЛИЯНИЯ ХАЛЬКОГЕНИДНЫХ ЧАСТИЦ НА ПРОЦЕСС ФОТОПОЛИМЕРИЗАЦИИ АКРИЛАТОВ В.Е. Тарасов, Р.Т. Исмаилов, Ю.Э. Бурункова	202
ВЛИЯНИЕ ИНГИБИТОРОВ ПРОЦЕССА КОАГУЛЯЦИИ АСФАЛЬТЕНОВ НА ОСНОВЕ ПРИРОДНЫХ НЕФТЯНЫХ СМОЛ НА РЕОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НЕФТИ В.Е. Тарасов, К.Б. Кривцова	205

ACTIVE SURFACE DESIGN OF AG-CONTAINING CATALYSTS BASED ON GRAPHENE OXIDE FOR NITROAROMATIC COMPOUNDS REDUCTION A.V. Taratayko	208
ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИЧЕСКИХ ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКОГО ВЫДЕЛЕНИЯ ВОДОРОДА НА МЕТАЛЛОКЕРАМИЧЕСКИХ КОМПОЗИТАХ ИЗ МУРАВЬИНОЙ КИСЛОТЫ ПОД ДЕЙСТВИЕМ ВИДИМОГО ИЗЛУЧЕНИЯ Т.В. Татарнинова, И.А. Артюх	211
КАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ МАГНИТОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ НАНОЧАСТИЦ С МАГНИТОСТРИКЦИОННЫМ ЯДРОМ ФЕРРИТА МАРГАНЦА И ПЬЕЗОЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ОБОЛОЧКОЙ $BA_{0,85}CA_{0,15}ZR_{0,1}TI_{0,9}O_3$ А.О. Уракова, Р.В. Чернозем	214
ФОТОДЕГРАДАЦИЯ 4-ЦИАНОФЕНОЛА С ПОМОЩЬЮ ОКИСЛИТЕЛЬНОГО ФОТОЛИЗА А.А. Федорова	217
ФОРМИРОВАНИЕ ГРАДИЕНТНОГО ПОКРЫТИЯ НА ОСНОВЕ ZrO_2 НА ПОВЕРХНОСТИ ZrB_2 ИММЕРСИОННЫМ МЕТОДОМ Н.Е. Федянин, В.В. Шмаков, И.А. Фогин	220
ПОЛУЧЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ МАГНИТОАКТИВНЫХ СКЭФФОЛДОВ НА ОСНОВЕ СОПОЛИМЕРА ВИНИЛИДЕНФТОРИДА И ТРИФТОРЭТИЛЕНА И МОДИФИЦИРОВАННЫХ НАНОЧАСТИЦ МАГНЕТИТА А.А. Фетисова, В.В. Ботвин	223
ВЫЯВЛЕНИЕ КОЛИЧЕСТВЕННОГО СОДЕРЖАНИЯ ФЛАВОНОИДОВ В ЛИШАЙНИКЕ <i>USNEA BARBATA</i> В ЗАВИСИМОСТИ ОТ ДРЕВЕСНЫХ ПОРОД ЕГО ПРОИЗРАСТАНИЯ М.А. Фомичёва	226
ВЛИЯНИЕ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ МОДИФИКАЦИИ АЛЮМООКСИДНЫХ НОСИТЕЛЕЙ НА ФОРМИРОВАНИЕ АКТИВНОГО КОМПОНЕНТА NiMO-СОДЕРЖАЩИХ КАТАЛИТИЧЕСКИХ СИСТЕМ У.А. Фролова, А.С. Акимов	229
КОРРОЗИОННАЯ СТОЙКОСТЬ ТИТАНОВОГО СПЛАВА, ФОРМИРУЮЩЕГОСЯ ПРИ ЭЛЕКТРОННО-ЛУЧЕВОМ СПЛАВЛЕНИИ ПРОВОЛОКИ ВТ6СВ Цзэли Хань, Г.В. Лямина, Шуай Ли	232
ОБРАБОТКА СЕМЯН ПШЕНИЦЫ СОРТА «НАВРУЗ» ПЛАЗМОЙ БАРЬЕРНОГО РАЗРЯДА ПРИ АТМОСФЕРНОМ ДАВЛЕНИИ А.Т. Ходжаев, М.И. Солихова, К.П. Савкин	235
АКТИВАЦИЯ ПОВЕРХНОСТИ КОМПОЗИТНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИЛАКТИДА И ГИДРОКСИАПАТИТА С ПРИМЕНЕНИЕМ ПЛАЗМЕННЫХ ТЕХНОЛОГИЙ У.В. Хомутова, О.А. Лапуть	238
СПЕКАНИЕ ПОРОШКОВ ОКСИНИТРИДА АЛЮМИНИЯ Фули Хуан, В.Д. Пайгин	241
ПЕРЕСТРАИВАЕМЫЙ ПО ЦВЕТУ $(Ba, Ca)SCO_2F: Eu^{2+}, V^{3+}, K^+$ ПЕРОВСКИТНЫЙ ЛЮМИНОФОР ДЛЯ ЗАЩИТЫ ОТ ПОДДЕЛОК М.Ш. Цай	244
РАЗРАБОТКА МЕТОДА ОТДЕЛЕНИЯ ТОНКИХ ПЛЕНОК АНОДНОГО ОКСИДА АЛЮМИНИЯ ОТ ПОДЛОЖКИ Цзи Синьюй, Пань Мэнхуа, Цай Дини	247
ПЕРЕРАБОТКА РАСТИТЕЛЬНОЙ ВОЗОБНОВЛЯЕМОЙ БИОМАССЫ МИСКАНТУСА И ШЕЛУХИ ОВСА В МУРАВЬИНУЮ КИСЛОТУ В ПРИСУТСТВИИ MO-V-P ГЕТЕРОПОЛИКИСЛОТНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ И.А. Черенков, И.А. Лукоянов, Т.Б. Медведева, М.Н., Тимофеева	250
ГИДРОЛИЗ-ДЕГИДРАТАЦИЯ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ, ВЫДЕЛЕННОЙ ИЗ МИСКАНТУСА СИБИРСКОГО, В ПРИСУТСТВИИ ПРИГОТОВЛЕННЫХ СВЧ-МЕТОДОМ КАТАЛИЗАТОРОВ НА ОСНОВЕ ОКСИДА ЦИРКОНИЯ К.С. Черепанова, Т.Б. Медведева, А.В. Жужгов	252

FLUOROPOLYMER MEMBRANES WITH PIEZOELECTRIC PROPERTIES FOR ORAL MUCOSA REGENERATION U.V. Chernova, S.A. Krikova, T.H. Tran, A.D. Konjaeva	255
ИССЛЕДОВАНИЕ ЦИНК-СУЛЬФИДНЫХ ЛЮМИНОФОРОВ С ТИТАН-ГИДРИДНЫМ ПОКРЫТИЕМ КАК ПЕРСПЕКТИВНЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ СОЗДАНИЯ САМОСВЕЧАЮЩИХСЯ РАДИОЛЮМИНОФОРОВ М.А. Швиндин	258
МАГНИТОАКТИВНЫЕ КОМПОЗИТНЫЕ КОНДУИТЫ ДЛЯ ВОССТАНОВЛЕНИЯ НЕРВНОЙ ТКАНИ Л.Е. Шлапакова, М.А. Сурменева	261
АБРАЗИВНЫЙ ИЗНОС ДВОЙНЫХ КОМПОЗИТОВ ZRB ₂ -TAV ₂ -SiC В.В. Шамаков, А.С. Буяков	265
ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ПОЛУЧЕНИЯ ОКСИДНЫХ КОМПОЗИЦИЙ ДЛЯ REMIX-ТОПЛИВА С ПОМОЩЬЮ ПЛАЗМОХИМИЧЕСКОГО СИНТЕЗА Д.С. Щербина	269
ВОЗНИКНОВЕНИЕ ДОПОЛНИТЕЛЬНЫХ РЕФЛЕКСОВ НА РЕНТГЕНОДИФРАКТОГРАММАХ ТЕЛЛУРИДА КАДМИЯ ПОСЛЕ ОБЛУЧЕНИЕ ТЕПЛОВЫМИ НЕЙТРОНАМИ М.Т. Яров	271

УДК 66.011

ПУТИ ПОВЫШЕНИЯ ЭФФЕКТИВНОСТИ КАТАЛИТИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

С.И. Решетников

Институт катализа им. Г.К. Борескова,
Россия, Новосибирск, пр. Лаврентьева, 5, 630090E-mail: reshet@catalysis.ru**WAYS TO INCREASE THE EFFICIENCY OF CATALYTIC REACTIONS**

S.I. Reshetnikov

Boreskov Institute of Catalysis, Russia, Novosibirsk, Pr. Akademika Lavrentieva 5, 630090,

E-mail: reshet@catalysis.ru

Abstract. *The lecture considers cases when it is possible to increase the selectivity of reactions by carrying them out under conditions of a non-stationary state of the catalyst. Special attention will be paid to the definition of the conditions for the kinetic experiment in a laboratory set up. Will be considered criteria to establish reaction conditions where external or internal (pore) diffusion does not effects on the plug-flow fixed bed reactor performance.*

Поиск путей повышения эффективности проведения реакций является одной из наиболее актуальных задач в современной науке о катализе. Увеличение активности/селективности реакций может быть направлено по пути (i) улучшения свойств катализатора или (ii) разработки принципиально новых подходов их осуществления.

Экспериментальные и теоретические исследования последних десятилетий показали, что нестационарное состояние катализатора может быть использовано для увеличения эффективности протекания каталитических реакций. Физической основой нестационарного катализа является возможность регулировать реакционными условиями соотношение между адсорбированными комплексами на поверхности катализатора, что позволяет в ряде случаев увеличить выход целевого продукта. В стационарных условиях это сделать невозможно, поскольку все стадии каталитического цикла находятся в квазиравновесии.

В лекции рассмотрены случаи, когда возможно увеличить селективность реакций, обсуждаются основные механизмы протекания гетерогенных реакций (Лэнгмюра-Хиншельвуда, Эли-Ридила, окислительно-восстановительный и др.). Особое внимание уделено определению условий проведения кинетического эксперимента на лабораторной установке, рассмотрены критерии, позволяющие сделать оценку параметров и определить область, в которой протекание реакции не осложнено процессами внешней и внутренней диффузии.

**ПОЛУЧЕНИЕ ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКИ АКТИВНЫХ ПЛЕНОК ДИОКСИДА ТИТАНА
НА ВОЛОКНИСТОМ МАТЕРИАЛЕ**

К. Абжалиева, А.А. Бузаев, В.А. Ткачук

Научный руководитель: профессор, д.т.н. Л.П. Борило

Национальный исследовательский Томский государственный университет,

Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, 634050

E-mail: kamila-ab@mail.ru

**PRODUCTION OF PHOTOCATALYTICALLY ACTIVE TITANIUM DIOXIDE FILMS
ON A FIBROUS CARRIER**

K. Abzhaliyeva, A.A. Buzaev, V.A. Tkachuk

Scientific Supervisor: Prof., Dr. L.P. Borilo

Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin str., 36, 634050

E-mail: kamila-ab@mail.ru

Abstract. *In the work, we considered the preparation of photocatalytically active films based on SiO₂, TiO₂, Ag⁺ sol-gel method. The main components of the initial solution are butyl alcohol, tetrabutoxytitan (TBT), tetraethoxysilane (TEOS), silver nitrate, nitric acid and water. The photocatalytic active phase was applied to the glass fiber by impregnation, after which the material was subjected to heat treatment from 100°C to 500°C. The obtained samples were examined by infrared spectroscopy, the phase composition was determined by X-ray diffraction and the energy of the band gap was calculated, which was 2.9 eV. The results obtained allow us to judge the effect of modifying additives on phase formation and the shift of absorption of light radiation of films into the visible region.*

Введение. Очистка воздуха от летучих органических соединений (ЛОС) одна из актуальных проблем химических и нефтехимических производств, выделяющих в воздушный бассейн значительные количества газообразных органических загрязнений, в том числе галогенпроизводных и ароматических углеводородов [1]. Наиболее перспективным методом очистки воздуха от ЛОС является фотокаталитическое окисление, основанное на применении в качестве фотокатализатора – TiO₂, так как он обеспечивает минерализацию органических загрязнителей до углекислого газа и воды [2]. Современные устройства очистки воздуха, как бытовые, так и промышленные, способны улавливать ЛОС и другие загрязнители воздуха, благодаря применению волокнистых фильтров. Нанесение каталитически активного вещества на волокнистые фильтры является актуальной практической задачей, решение которой позволит не только улавливать поллютанты фильтрами, но и обезвреживать их [3].

В связи с этим, целью данной работы является получение волокнистого фотокатализатора (фильтра) на основе диоксида титана. Для получения фотокаталитических фильтров был использован метод пропитки, который известен своей простотой и эффективностью, а в качестве фотоактивного вещества был использован диоксид титана – один из самых химически и термически стабильных, нетоксичных неорганических оксидов, фотокаталитическая активность которого проявляется при УФ-облучении. Для повышения фотокаталитической активности была проведена модификация композитов частицами SiO₂ и Ag.

Экспериментальная часть. Пленки на основе диоксида титана получали на стекловолокнистом носителе (Stekloplastic, Russia) с использованием золь-гель метода. Приготовление пленкообразующих растворов осуществлялось при смешении в бутиловом спирте следующих компонентов: $Ti(C_4H_9O)_4$, $Si(C_2H_5O)_4$, $AgNO_3$, HNO_3 , H_2O . После полученным раствором пропитывали стекловолокнистую подложку методом пропитки в течении 30-60 минут. Формирование пленок на основе диоксида титана проводилось с помощью термической обработки в диапазоне температур от $100^\circ C$ до $500^\circ C$ шагом в $100^\circ C$ в течении 30 минут.

Инфракрасные спектры поглощения пленок регистрировали на приборе Perkin Elmer «Spectrum One» FTIR – Spectrometr в области от 4000 см^{-1} до 500 см^{-1} .

Фазовый состав определяли методом рентгеновской дифракции (РФА) на дифрактометре RigakuMiniFlex 600 (Япония) с источником $CuK\alpha$ в диапазоне углов отражения (2θ) от 10° до 80° .

Ширину запрещенной зоны анатазной фазы в тонкопленочном состоянии определяли по краю собственной полосы поглощения на сканирующем спектрофотометре «ЭКРОС ПЭ-5400УФ» в диапазоне длин волн 190 – 1000 нм.

Результаты. Полученный тонкопленочный материал был исследован с помощью инфракрасной спектроскопии для определения модификации в составе материала.

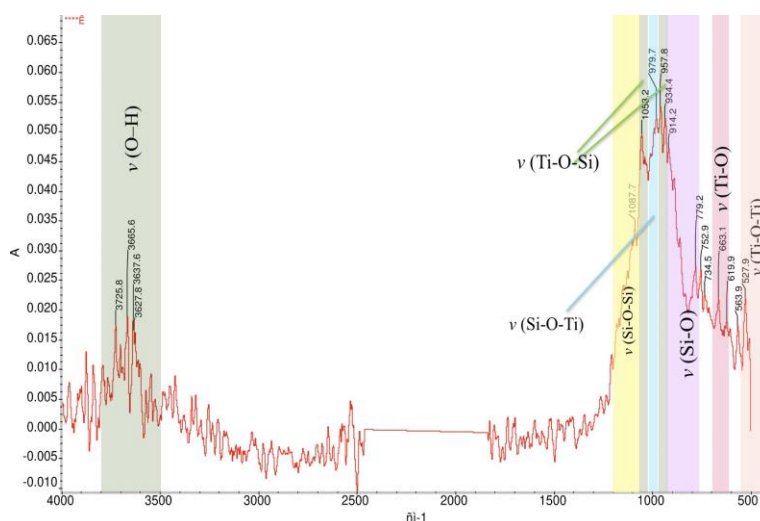
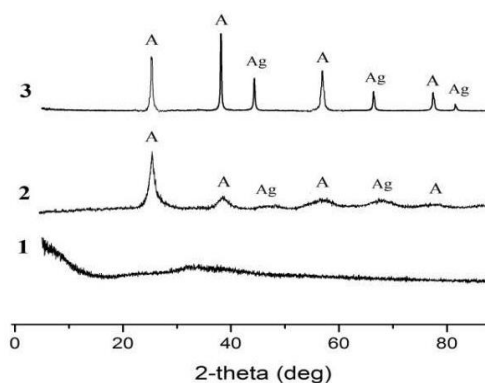


Рис. 1. ИК-спектр волокнистого фильтра SiO_2-TiO_2-Ag

Результаты ИК-спектроскопического исследования, полученного волокнистого фильтра SiO_2-TiO_2-Ag показали, что полосы с интенсивностью $663,1\text{ см}^{-1}$ и $527,9\text{ см}^{-1}$ указывают на наличие связей (Ti–O, Ti–O–Ti) и колебаний характерной для пиков TiO_2 . Часть Si встраивается в решетку TiO_2 , образуя структуру и подавляет трансформацию фазы анатаза, что подтверждается результатами рентгенофазового исследования.



1 – 300°C; 2 – 400°C; 3 – 500°C

Рис. 2. Дифрактограммы образцов волокнистого фильтра $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2\text{-Ag}$ при разных температурах отжига

Результаты РФА показали, что при обработке 300°C кристаллизация фаз не наблюдается; при 400°C отмечаются пики слабо кристаллизованной фазы анатаза с присутствием аморфной фазы, вероятно относящийся к диоксиду кремния; 500°C повысилась кристалличность фазы анатаза, о чем свидетельствуют узкие пики с высокой интенсивностью.

В результате измерения энергии ширины запрещенной зоны наблюдается снижение величины для образца, содержащего серебро, до 2,9 эВ в то время, как для образца без серебра энергия ширины запрещенной зоны составляет 3,2 эВ.

Заключение. Был получен образец состава $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2\text{-Ag}$ золь-гель методом, который представляет собой волокнистую подложку из SiO_2 с нанесенной каталитически активной фазой $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2\text{-Ag}$ методом пропитки. Результаты РФА и ИК-спектроскопии после температурной обработки образцов показали, что образование структуры Ti-O-Si улучшает термостабильность TiO_2 , а процесс трансформации фазы анатаза в рутил не происходит. Вероятно, это связано встраиванием кремния в кристаллическую решетку во время температурной обработки, что подтверждается ИК-спектроскопией. Измерение энергии ширины запрещенной зоны изученных образцов показало, что введение модифицирующей добавки серебра позволяет снизить данную величину до 2,9 эВ, что говорит о возможности поглощения светового излучения в видимой области.

Исследование выполнено при поддержке Программы развития Томского государственного университета (Приоритет - 2030).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кудрявцев П., Фиговский О., Золь-гель технология пористых композитов // LAP Lambert Academic Publishing. – 2015. – 477 с.
2. Бузаев А.А., Жаркова В.В., Козик В.В., Синтез стабильных зольей на основе TiO_2 , SiO_2 и ионов Ag^+ для получения тонкопленочных покрытий с фотокаталитическими свойствами // Вестник технологического университета. – 2021. – Т.24 – №6. – С. 55-59.
3. Doodoo-Arhina D., F. Buabenga P., J. Mwaborab M. The effect of titanium dioxide synthesis technique and its photocatalytic degradation of organic dye pollutants // Heliyon, – 2018. – V.4. – Iss.7. – С. 00681.

УДК 544.478.42

**MoW-СОДЕРЖАЩИЕ АЛЮМООКСИДНЫЕ КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СИСТЕМЫ
ОБЛАГОРАЖИВАНИЯ УГЛЕВОДОРОДНОГО СЫРЬЯ: СИНТЕЗ И СВОЙСТВА**

А.С. Акимов¹, У.А. Фролова², Н.А. Жиров¹

Научный руководитель: к.х.н. А.С. Акимов^{1,2}

¹Институт химии нефти СО РАН,

Россия, г. Томск, пр. Академический, 4, 634055

²Национальный исследовательский Томский государственный университет²

Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, 634050

E-mail: akimov149@yandex.ru

**MoW-CONTAINING ALUMINUM OXIDE CATALYTIC SYSTEMS FOR UPGRADING
HYDROCARBONS: SYNTHESIS AND PROPERTIES**

A.I.S. Akimov¹, U.A. Frolova², N.A. Zhiron¹

Scientific Supervisor: Ph.D., A.S. Akimov^{1,2}

¹Institute of Petroleum Chemistry SB of the RAS¹, Russia, Tomsk, Academicheskyy str., 4, 634055

²Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin str., 36, 634050

E-mail: akimov149@yandex.ru

Abstract. *In the present study, we describe the results of the synthesis of MoW-catalyst for hydrotreatment and upgrading. Molybdenum blue acts as an active component of the catalyst, and aluminum oxide is the catalyst's support. By varying process conditions such as heating time and temperature try to obtain optimal samples. In the future, the obtained catalysts will be tested in model, quasi-model and real raw materials.*

Введение. Создание новых катализаторов для облагораживания углеводородного сырья является актуальной задачей поскольку для удовлетворения спроса на топливо и нефтехимическое сырье вовлекается все больше тяжелой и сверхтяжелой нефти. С утяжелением нефти растет содержание серосодержащих соединений, в частности тиофенов, что создает ряд проблем при их применении. Так использование нефти и нефтепродуктов со значительным содержанием соединений серы приводит к проблемам с окружающей средой (выбросы оксидов серы – продуктов сгорания серосодержащего топлива могут привести к проблемам со здоровьем и могут являться причиной возникновения кислотных дождей) [1-3] и поэтому нужно произвести удаление соединений серы в нефти и нефтепродуктах. Практически во всем мире наблюдается тенденция снижения допустимых концентраций серы для бензина и автомобильного дизельного топлива, в некоторых странах уровень допустимого содержания серосодержащих соединений достигает до 30 и 15 ppm, соответственно.

Существует множество способов удаления серы из нефтяных фракций – гидродесульфуризация, экстракционная, адсорбционная и окислительная десульфуризации. Наиболее распространённым и широко применяемым методом удаления серы, в частности тиофенов, дибензотиофенов и их гомологов, в составе углеводородов является гидродесульфуризация [4]. В данном процессе требуется использование эффективных и стабильных катализаторов. Наиболее часто применяемыми

катализаторами в данном процессе являются катализаторы на основе MoO_3 , MoS_2 или MoO_2S , нанесенные на Al_2O_3 . В качестве носителей помимо оксидов алюминия наиболее часто в промышленности используют различные цеолиты. Выбор цеолита осуществляется с учетом процесса в котором будет использован катализатор.

Разработка катализаторов с увеличенной площадью поверхности, необходимым размером и объемом пор, оптимальным распределением активных металлов на поверхности и подходящей кислотности для адсорбции основных серосодержащих молекул остается сложной задачей. Одним из наиболее перспективных путей для достижения вышеперечисленных свойств катализатора является использование в качестве активного компонента молибденовой сини. Молибденовые сини – это нестехиометрические кислородсодержащие соединения молибдена, в которых его степень окисления меняется от +5 до +6, к ним относятся в том числе системы, содержащие крупные молибденоксидные кластеры различной формы, размер которых превышает 2 нм. В качестве носителя катализатора будет использоваться Al_2O_3 , так как он является высокостабильным и недорогим носителем. Кроме того, высокая механическая прочность и большая площадь поверхности достигаются за счет того, что оксиду алюминия можно легко придать желаемую форму в процессе формования.

Целью данной работы является синтез катализаторов для облагораживания углеводородного сырья на основе MoW на алюмооксидном носителе.

Экспериментальная часть. Исходными соединениями для синтеза активного компонента выступали коммерческие порошки дисульфида молибдена (MoS_2) и вольфрама (WS_2). В качестве носителя использовали оксид алюминия полученного путем прокаливания в муфельной печи коммерческого порошка псевдобимита от ООО «ИСХЗК». Пропиточные водные растворы получали с использованием механоактивированных порошков MoS_2 (WS_2). Каталитические системы были синтезированы путем пропитки по влагоемкости носителя оксида алюминия.

Результаты. Температурный режим, как и продолжительность предобработки дисульфидов молибдена (вольфрама) в существенной мере влияет на продолжительность получения, выход и свойства активного компонента катализатора. Недостаточный нагрев не приводит к образованию молибденовых синей, а нагрев выше оптимального интервала ведет к потере продукта в связи с образованием триоксидов металлов, что сопровождается выпадением в осадок. Продолжительность нагрева по сравнению с температурой прокаливания дисульфидов в меньшей степени влияет на получение синей, однако установлено, что продолжительность ниже 2 часов также нежелательна из-за снижения выхода получаемого продукта. Рядом физико-химических методов были проанализированы свойства и структура полученных предшественников и самого катализатора. Так, методом РФА был проанализирован осадок, образующийся вместе с синью. Высокоинтенсивные хакарактеристические рефлексы судя по углам 2θ указывают на то, что во всех случаях образуется триоксид молибдена.

В редких случаях в профилях РФА можно наблюдать высокоинтенсивные рефлексы, относящиеся к фазам дисульфида молибдена и вольфрама. Анализ РФА-снимков осуществлялся с применением ПО для ЭВМ «Profex 5.1». На рисунке 1 представлены рентгеновская дифрактограмма осадка.

Методом ИК-спектроскопии была проанализирована жидкая часть системы. Полученные полосы поглощения и сравнение их с ИК-спектрами в работах других авторов [5, 6] указывают на то, что были получены именно сини. Полученные системы представляют собой раствор синего цвета и светло-серый осадок.

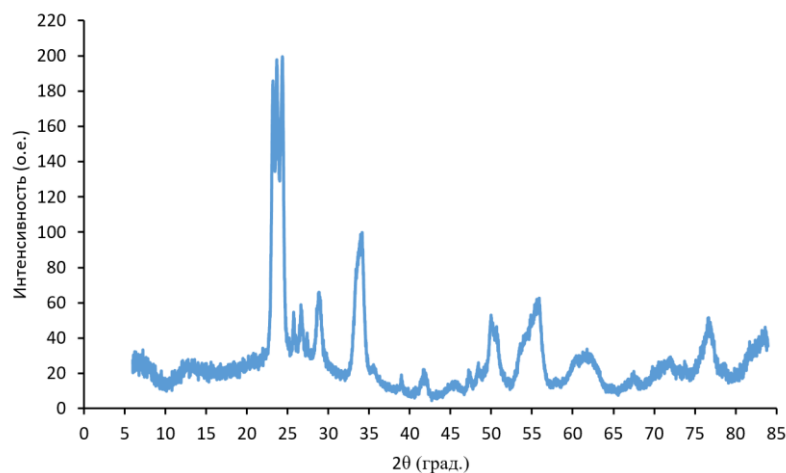


Рис. 1. Рентгеновская дифрактограмма образца

Заключение. В результате проведенных исследований были получены каталитические системы. Установлены компоненты предшественников активной части каталитической системы. Подобраны оптимальные условия синтеза предшественника каталитических систем для облагораживания углеводородов. В дальнейшем планируется протестировать полученные каталитические системы в модельных, квазимодельных и реальных видах сырья.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИХН СО РАН, финансируемого Министерством науки и высшего образования Российской Федерации;

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Saleh T.A. Carbon nanotube-incorporated alumina as a support for MoNi catalysts for the efficient hydrodesulfurization of thiophenes // *Chemical Engineering Journal*. – 2021. – Vol. 404. – P. 1-10.
2. Bello S.S. et al. A review on the reaction mechanism of hydrodesulfurization and hydrodenitrogenation in heavy oil upgrading // *Energy&Fuels*. – 2021. – Vol. 35. – P. 10998-11016.
3. Weng X. et al. Ultradeep hydrodesulfurization of Diesel: mechanisms, catalyst design strategies, and challenges // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. – Vol. 59. – P. 21261-21274.
4. Cao J. et al. Influence of the alumina crystal phase on the performance of CoMo/Al₂O₃ catalysts for the selective hydrodesulfurization of fluid catalytic cracking naphtha // *Fuel*. – Vol. 289. – P. 119843.
5. Myachina, M. et al. Formation of Molybdenum Blue Nanoparticles in the Organic Reducing Area // *Molecules* – 2021. – Vol. 26. – P.4438.
6. Lee, S. et al. Oxygen incorporated in 1T/2H hybrid MoS₂ nanoflowers prepared from molybdenum blue solution for asymmetric supercapacitor applications // *Chemical Engineering Journal*. – 2021. – Vol. 419. – P. 129701.

УДК 669

**ELECTROCHEMICAL DETERMINATION OF SILVER NANOPARTICLES ON FLEXIBLE
LASER-REDUCED GRAPHENE OXIDE SENSOR**

S.A. Aljasar, E.S. Marchenko, G.A. Baigonakov

Scientific Supervisor: Assoc. Prof., Dr. E.S. Marchenko

Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin str., 36, 634050

E-mail: Shujaaljasar93@gmail.com

**ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ НАНОЧАСТИЦ СЕРЕБРА НА ГИБКОМ СЕНСОРЕ
ИЗ ОКСИДА ГРАФЕНА С ЛАЗЕРНЫМ-ВОССТАНОВЛЕНИЕМ**

Ш.А. Алджасар, Е.С. Марченко, Г.А. Байгонакова

Научный руководитель: доцент, д.ф.-м.н. Е.С. Марченко

Национальный исследовательский Томский государственный университет,

Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, 634050

E-mail: Shujaaljasar93@gmail.com

***Аннотация.** В этой работе изготовлен новый электрохимический датчик для определения наночастиц серебра (AgNP) на гибкой подложке из полиэтилентерефталата (PET) на оксиде графена, восстановленном лазером, для восстановления наночастиц серебра. Полученные результаты показали, что наночастицы серебра на восстановленном лазером оксиде графена имеют различную форму и оцениваются как размер частицы 70 нм. Условия окна потенциала циклической вольтамперометрии были оптимизированы для быстрого определения наночастиц серебра. Оптимизация параметров лазера была исследована для получения высокопроводящей поверхности лазерного сенсора на основе оксида графена. Предложенный лазером восстановленный оксид графена на гибкой подложке для электрохимического определения сенсора наночастиц серебра был успешно применен. Представлено экспресс-определение наночастиц серебра.*

Introduction. Electrochemistry, especially the development of electrochemical devices, has long relied on graphene, which was discovered in 2004. Among its numerous physical and thermal properties, as well as its electronic, optical, and photonic properties, it exhibits an exceptionally wide range of characteristics [1]. As a target analyte in electroanalytical chemistry, graphene is modified with metallic nanoparticles and used to detect different objects. Electrochemical sensors are increasingly being developed with graphene-based nanomaterials due to their unique properties [2]. There are two major reasons why graphene exhibits enhanced electrochemical activity: (1) its large surface area provides a large number of electroactive sites for recognizing target molecules, which increases sensitivity, and (2) its stability over a wide temperature range makes it an extremely reliable conductive material for constructing electrochemical sensors. Applied potential window range, electron transfer rate, and rapid determination affect basic electrochemistry occurring at the working electrode in order to avoid interference from unwanted materials. In addition to the features and applications of top-down and bottom-up graphene fabrication methods, various fabrication methods are discussed [3]. In the past decade, nanoparticles have been widely used for various industrial and agricultural purposes, including pesticides, peptides,

explosives, dyes, and pharmaceuticals [4-6]. Silver nanoparticles have been considered toxic in addition to their valuable applications. By consuming this substance, adverse health effects may occur, such as headaches, liver, and kidney damage. Crops, water bodies, and the environment can be severely damaged when a hazardous compound is released into the soil. To detect silver nanoparticles on electrode surfaces, an electrochemical method must be developed that is fast, selective, easy to operate, and cost-effective. Nanoparticles are characterized by their size-dependent properties, such as conductivity and optical properties, and they have great potential to detect lung cancer cells [7-10]. In this work, a novel flexible electrochemical sensor was fabricated on laser-reduced graphene oxide with the polyethylene terephthalate substrate for the cyclic voltametric determination of the silver nanoparticles. The characterization of the graphene and reduced graphene oxide was examined by SEM. The laser parameters were optimized by various power to obtain the high conductive surface area of laser-reduced graphene oxide. The flexible laser-reduced graphene oxide sensor showed high reproducibility and repeatability values respectively as compared to the conventional procedure. A number of advantages of this electrochemical method include its simplicity, high sensitivity, fast response, low cost, and potential for the determination of silver nanoparticles.

Research methods.

1. **Fabrication of laser-reduced graphene oxide sensor.** The graphene oxide 4mg/ml was sonicated at the speed of 1500 rpm for 15 minutes on the magnetic stirrer at room temperature of 22 degrees. Then the flexible polyethylene terephthalate substrate was cut into the 35*15 mm, washed with the water and dried at room temperature to obtain the smooth surface for the graphene oxide. Then drop casting method was used to deposit the 200 micromilliliter graphene oxide on the substrate, which was dried for the 12 hours before the laser-reduction. The laser reduction was performed at optimal conditions. The graphene oxide was changed into dark brown colour after laser-reduction because of the oxidation of the oxygen molecules from the water diluted graphene oxide. Then the laser-reduced graphene oxide sensor was attached with the copper wire or copper tape to establish the electrical connection. The conductivity of the laser-reduced graphene oxide was measured by SMODE controller. The three electrochemical cells system, Ag/Cl electrode was used as reference electrode, platinum electrode was used as counter electrode and laser-reduced graphene oxide electrode was used as working electrode in the solution of KOH in galvanic cell.

2. **Preparation of silver nanoparticle.** 0.01 g silver nanoparticle was dissolved in 20 ml of water. The mixture remained at ultrasonic dispersion for 15 minutes. The mixture was centrifuged at 4000 rpm for 10 minutes to obtain solution. Then the silver nanoparticle was shifted into the different bottles for the further determination of the silver nanoparticles on the laser-reduced graphene oxide sensor.

The scan electron microscopy analyses were used to investigate the surface morphology showed the images of the graphene oxide, laser-reduced graphene oxide and silver nanoparticle on the laser-reduced graphene oxide at a different magnification. As observed, that the colour of the graphene on the PET substrate was light brown before the laser-reduction due to the reason of the presence of the oxygen functional groups on the surface of the graphene oxide. In addition, graphene oxide is also more open and dispersed than graphite due to its reduced number of graphene layers. The reduced graphene oxide has many wrinkles on the surface after the laser-reduction of oxygen functional groups from the graphene oxide, which obtain sinuate structural to detect the silver nanoparticles. The presence of the carbon and oxygen ratio was higher in laser-reduced graphene oxide

as compared to the graphene oxide. The silver nanoparticle was prested on the surface of the laser-reduced graphene oxide. The distribution of the silver nanoparticles was homogenous on the surface of the rGO.

Conclusion. In this work, a low cost and highly stable laser-reduced graphene oxide electrode was developed for the electrochemical determination of the silver nanoparticles. A simple one-step laser-reduction was used to produce the electrode on the flexible substrate. The surface morphology of the laser-reduced graphene oxide was characterized using scan electron microscopy (SEM).

The work was carried out within the framework of the State Assignment of the Ministry of Education and Science of Russia project No. FSWM-2022-0022.

REFERENCES

1. Geim, A. K. (2009). Graphene: status and prospects. *science*, no. 324, pp. 1530-1534.
2. Lipovka, A., Petrov, I., Fatkullin, M., Murastov, G., Ivanov, A., Villa, N. E., ... & Sheremet, E. (2022). Photoinduced flexible graphene/polymer nanocomposites: Design, formation mechanism, and properties engineering. *Carbon*, no. 194, pp. 154-161.
3. Sukumaran, S. (2020). Two-dimensional Materials For Use In Advanced Energy Storage (Doctoral dissertation, Durham University).
4. Dorozhko, E., Kazachinskaja, E., Kononova, Y., Zaikovskaya, A., Barek, J., Korotkova, E., & Saqib, M. (2023). Electrochemical immunoassay of antibodies using freshly prepared and aged conjugates of silver nanoparticles. *Talanta*, no. 253, pp. 124028.
5. Мутников, А., Лавринович, А., Стругов, В., & Saqib, M. (2021). Development of impulse method for transformer winding condition control technology. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*. no. 1019, pp. 012024.
6. Lipskikh, O. I., Korotkova, E. I., Barek, J., Vyskocil, V., Saqib, M., & Khristunova, E. P. (2020). Simultaneous voltammetric determination of Brilliant Blue FCF and Tartrazine for food quality control. *Talanta*. no. 218, pp. 121136.
7. Saqib, M., Xu, Y., Aljassar, S.A., Juanita, N., Suzanne, N. (2020). Investigation of Experimental Imitative Testing of Vacuum Circuit Breaker. 21st International Conference of Young Specialists on Micro/Nanotechnologies and Electron Devices (EDM).
8. Saqib, M., Xu, Y., Aljassar S.A. (2022). Investigation of experimental testing of copper chromium electrode arcs generated by Vale Dobker scheme. 4th International Youth Conference on Radio Electronics, Electrical and Power Engineering. pp. 1-5.
9. Francis, N. J., Francis, N. S., Axyonov, S. V., Aljassar, S. A., Xu, Y., & Saqib, M. (2020, August). Diagnostic of cystic fibrosis in lung computer tomographic images using image annotation and improved PSPNet modelling. *Journal of Physics: Conference Series*. no. 1611, pp. 012062.
10. Francis, N. S., Francis, N. J., Xu, Y., Saqib, M., & Aljassar, S. A. (2020, July). Identify Cancer in Affected Bronchopulmonary Lung Segments Using Gated-SCNN Modelled with RPN. In 2020 IEEE 6th International Conference on Control Science and Systems Engineering. pp. 5-9.

УДК 535.37; 539.19

**ИССЛЕДОВАНИЕ СПЕКТРАЛЬНО-ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫХ СВОЙСТВ
МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСОВ ДИПИРРОМЕТЕНОВ**М.В. Ашмарина

Научный руководитель: к.х.н., Ю.В. Аксенова

Национальный исследовательский Томский государственный университет,

Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, 634050

E-mail: mariaashmarina6@gmail.com

**INVESTIGATION OF SPECTRAL-LUMINESCENT PROPERTIES
OF DIPYRROMETHENE METAL COMPLEXES**M.V. Ashmarina

Scientific Supervisor: PhD., Yu.V. Aksenova

Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin str., 36, 634050

E-mail: mariaashmarina6@gmail.com

***Abstract.** The spectral-luminescent properties of metal complexes of zinc and cadmium dipyrromethenes with various halogen ligands in the series of alcohol solvents have been experimentally studied. It was found that the replacement of the metal in complexing agent leads to a long-wavelength shift in the absorption and luminescence spectra. Additionally, the introduction in the ligand of bromine and iodine atom increases the lifetime of the triplet state due to an increase in the yield of intercombination conversion by the "heavy atom" mechanism compared to complexes without halogens in the ligand. Due to this, the long-lived radiation of the metal complexes of dipyrromethenes was found and its was studied in frozen solutions. Preliminary results of the study indicate the possible use of such complexes as sensors and photosensitizers for the generation of singlet oxygen.*

Введение. Современный этап развития мировой науки характеризуется повышенным интересом к созданию различных оптических материалов на основе органических соединений и их комплексов. Среди множества органических люминофоров особый интерес представляют комплексы на основе дипиррометенов. Известно, что борфторидные дипиррометеновые комплексы (BODIPY) обладают эффективным поглощением и излучением с высоким выходом люминесценции и могут быть применимы в различных направлениях физики, биологии, медицины. Кроме того, они обладают высокой фотостабильностью, что позволяет использовать их в различных сферах фундаментальной и материаловедческой науки [1].

Помимо комплексов BODIPY интерес представляют также дипиррометеновые комплексы переходных металлов, в частности, дипиррометенаты цинка ($[Zn(dpm)_2]$) и кадмия ($[Cd(dpm)_2]$). Преимуществом этих комплексов является высокая чувствительность спектрально-люминесцентных характеристик к свойствам среды, а также легкость синтеза, что делает их перспективными материалами для дальнейшего практического применения. Так как комплексы $[Zn(dpm)_2]$ и $[Cd(dpm)_2]$ синтезированы относительно недавно, на сегодняшний день актуален поиск и изучение оптических свойств наиболее эффективных соединений этого ряда [2].

Таким образом, целью данной работы является экспериментальное исследование и сравнение спектрально-люминесцентных свойств металлокомплексов дипиррометенов с d-элементами в зависимости от параметров возбуждающего излучения, температуры и фазового состояния окружающей среды.

Экспериментальная часть. На рис. 1 приведены структурные формулы и обозначения изученных соединений – цинковых и кадмиевых комплексов дипиррометенов с заместителями различного строения. Синтез данных комплексов проведен в Институте химии растворов им. Г.А. Крестова РАН [3]. Структура и индивидуальность полученных соединений контролировались с помощью элементного анализа, тонкослойной хроматографии и ИК спектроскопии. В качестве растворителей использовали этанол, изопропанол и бутанол (все растворители химически чистые).

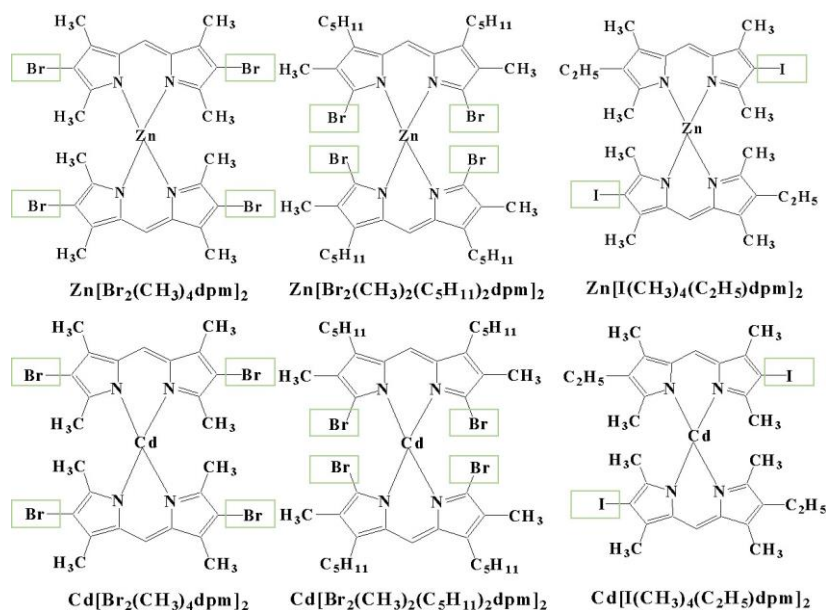


Рис. 1. Структурные формулы и обозначения изученных соединений

Электронные спектры поглощения зарегистрированы на спектрофлуориметре CM2203 (Solar) при комнатной температуре (298K). Спектры флуоресценции, фосфоресценции и возбуждения люминесценции зарегистрированы на спектрометре Cary Eclipse (Varian) при комнатной температуре (298K) и при замораживании жидким азотом (77K) с помощью криостата Cryostat DN (Oxford Instruments). Все эксперименты проводились в стандартных кварцевых кюветках с длиной оптического пути 1 см.

Квантовые выходы люминесценции растворов соединений измерены относительным методом с погрешностью 10%. В качестве стандарта для измерения квантового выхода флуоресценции использован хорошо изученный комплекс $(CH_3)_4BODIPY$ ($\lambda^{фл} = 514$ нм, $\gamma^{фл} = 0,8$). В качестве стандарта для измерения квантового выхода фосфоресценции использован комплекс ZnTPP ($\lambda^{фосф} = 780$ нм, $\gamma^{фосф} = 0,015$).

Результаты. Сравнительный анализ спектральных особенностей исследованных соединений указывает на общую форму спектров, характерную для дипиррометеновых красителей. В электронных спектрах поглощения проявляются две полосы в областях 340-380 нм и 493-512 нм. Наиболее интенсивная длинноволновая полоса, соответствующая S_0-S_1 поглощению, чувствительна к замещению лиганда (рис. 2). Типичные спектры флуоресценции сохраняют классическую «зеркальность» спектров поглощения, что свидетельствует о том, что поглощает и излучает одно и то же состояние.

Согласно эффекту тяжелого атома для галогензамещенных комплексов дипиррометенов характерно уменьшение эффективности флуоресценции и увеличение выхода интеркомбинационной конверсии. Благодаря этому у данных комплексов существует фосфоресценция, которая была зарегистрирована при замораживании растворов жидким азотом до температуры 77 К. При исследовании фосфоресценции изученных дипиррометеновых комплексов установлено, что максимумы спектров долгоживущего излучения комплексов цинка и кадмия находятся в области 732-745 нм [4].

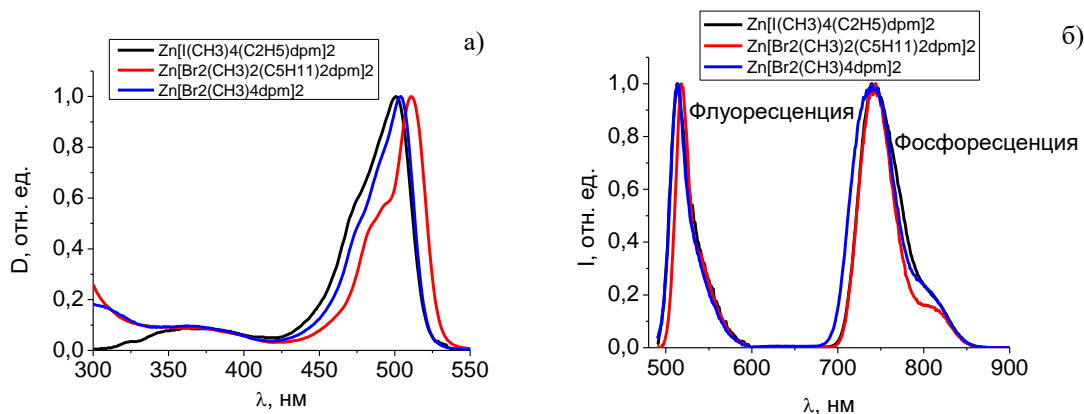


Рис. 2. Спектры исследуемых комплексов цинка в этаноле:

а) поглощения, б) люминесценции

Заключение. Полученные результаты являются основой для дальнейших исследований долгоживущего излучения соединений на основе дипиррометенов, особенно по вопросу взаимодействия с молекулярным кислородом для создания новых материалов для оптической сенсорики и фотодинамической терапии.

Работа выполнена при финансовой поддержке Программы развития Томского государственного университета (Приоритет-2030) (НИР № НУ 2.0.7.22 МЛ).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Bañuelos J. BODIPY dye, the most versatile fluorophore ever? // The Chemical Record. – 2016. – Vol. 16. – P. 335–348.
2. Kuznetsova R.T., Aksenova Iu.V., Prokopenko A.A., Pomogaev V.A., Antina E.V., Berezin M.B., Antina L.A., Bumagina N.A. Photonics of boron(III) and zinc(II) dipyrromethenates as active media for modern optical devices // Journal of Molecular Liquids. – 2019. – Vol. 278. – P. 5–11.
3. Nuraneeva E.N., Guseva G.B., Antina E.V., Berezin M.B., Ksenofontov A.A. Cadmium(II) complexes with monoiodo- and dibromodipyrromethenes: Synthesis, molecular structure, spectral-luminescent properties, and stability in solutions // Russian Chemical Bulletin. – 2018. – Vol. 67. – P. 1231–1240.
4. Aksenova I., Bocharnikova E., Ashmarina M. Photonics of halogenated zinc(II) and cadmium(II) dipyrromethene complexes // Colorants. – 2022. – Vol. 1. – P. 298-306.

УДК 543.42.062

**ИОДОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ГЛЮКОЗЫ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ТВЕРДОФАЗНОЙ
ЭКСТРАКЦИИ ИОДА В ПОЛИМЕТАКРИЛАТНУЮ МАТРИЦУ**

О.А. Баженова

Научный руководитель: доцент, к.х.н. Н.А. Гавриленко
Национальный исследовательский Томский государственный университет,
Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, 634050
E-mail: BAZHENOVA2108@mail.ru

**IODOMETRIC DETERMINATION OF GLUCOSE USING SOLID-PHASE EXTRACTION OF
IODINE INTO A POLYMETHACRYLATE MATRIX**

O.A. Bazhenova

Scientific Supervisor: Assoc. Prof., PhD N.A. Gavrilenko
Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin str., 36, 634050
E-mail: BAZHENOVA2108@mail.ru

Abstract. *Glucose determination is one of the most popular types of analysis, since glucose is one of the most important indicators of human health. We have proposed a solid-phase spectrophotometric technique based on the reaction of glucose oxidation with the formation of gluconic acid and hydrogen peroxide under the catalytic action of glucose oxidase. To determine the hydrogen peroxide formed, we proposed to use its reaction of interaction with iodides in solution to form iodine with its subsequent solid-phase extraction in PMM or in PMM-Au⁰.*

Введение. Определение содержания глюкозы является одним из самых востребованных видов анализа, поскольку глюкоза является одним из важнейших показателей состояния здоровья человека.

Нами предложена твердофазно-спектрофотометрическая методика определения содержания глюкозы. Одним из широко используемых методов определения глюкозы является глюкозооксидазный метод, в основе методики лежат реакция окисления глюкозы с образованием глюконовой кислоты и пероксида водорода при каталитическом действии фермента глюкозооксидазы [1].

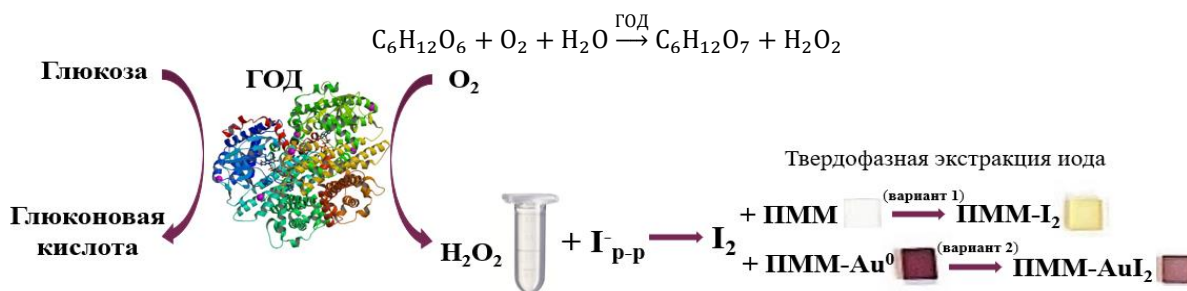
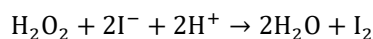


Рис. 1. Иодометрическое твердофазно-спектрофотометрическое определение глюкозы с применением ПММ и ПММ-Au⁰

Для определения выделившегося пероксида водорода нами предложено использовать его реакцию взаимодействия с иодидами в растворе с образованием иода:



и его последующей твердофазной экстракцией в ПММ или в ПММ-Au⁰ (рис. 1).

Экспериментальная часть. Полиметакрилатная матрица представляет собой оптически прозрачные тонкие пластины толщиной, полученные радикальной блочной полимеризацией метакриловых мономеров с добавлением полиэтиленгликоля для улучшения экстракционных характеристик.

В предлагаемой методике принцип работы включает в себя ряд этапов, приводящих к изменению окрашивания матрицы. На первом этапе к стандартному раствору глюкозы (V=10-50 мкл) добавляли глюкозооксидазу (C_{Год}=3,8 мг/мл, pH 7, V=50 мкл), образец нагревали 10 минут при температуре 37 °С.

На втором этапе I₂ был получен в результате окисления иодид ионов пероксидом водорода в кислой среде. К растворам добавляли HCl (C_{HCl}=1 моль/л, V=40 мкл) и раствор KI (C_{KI}=0,5 %, V=60 мкл), затем доводили объем раствора до 500 мкл дистиллированной водой, опускали образцы ПММ или ПММ-Au⁰ в раствор и перемешивали 30 минут.

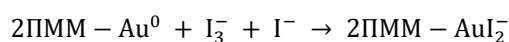
Пластины ПММ после экстракции иода вынимали из растворов и высушивали между листами фильтровальной бумаги. Образцы окрашивались в желтый цвет, интенсивность которого зависела от концентрации глюкозы в анализируемом растворе.

Для использования ПММ-Au⁰ в иодометрическом твердофазно-спектрофотометрическом определении глюкозы провели иммобилизацию НЧ золота в ПММ (рис. 2). Для этого чистые матрицы погрузили в водный раствор H[AuCl₄] и поставили перемешиваться в ротатор на 1-5 минут. По истечении времени вынули пластины из раствора и просушили между листами фильтровальной бумаги. Далее проводили восстановление ПММ-Au⁺ до ПММ-Au⁰ раствором NaBH₄, для этого опускали пластины в раствор и ставили перемешиваться на 5 минут. Потом извлекали пластины из раствора и просушили между листами фильтровальной бумаги. На спектре поглощения НЧ золота в ПММ наблюдали полосу поглощения с максимумом на 535 нм [1].



Рис. 2. Иммобилизация наночастиц золота в ПММ (ПММ-Au⁰)

После экстракции иода пластины ПММ-AuI₂ вынимали из растворов и высушивали между листами фильтровальной бумаги. Интенсивность красно-фиолетовой окраски образцов уменьшалась в зависимости от концентрации глюкозы в анализируемом растворе за счет окисления иммобилизованных НЧ золота трийодидом I₃⁻:



Результаты. На рисунке 3 представлены спектры поглощения ПММ после экстракции иода. Как видно спектры имеют максимум поглощения при 365 нм, соответствующие трийодид иону. Интенсивность окраски желтого цвета зависела от концентрации глюкозы в анализируемом растворе.

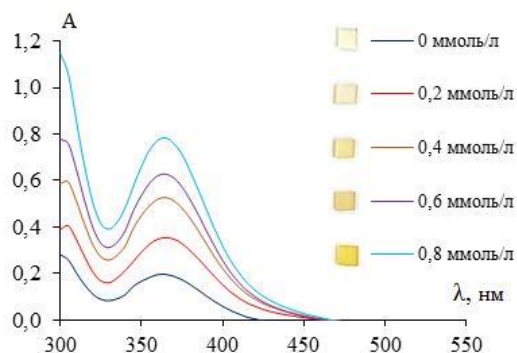


Рис. 3. Спектры поглощения образцов ПММ- I_2 после контакта с глюкозой

На рисунке 4 представлены спектры поглощения образцов ПММ- AuI_2 после контакта с глюкозой. В то время как во многих публикациях наблюдают смещение максимума поглощения, приводящее к изменению окраски, которое связано с тем, что иодиды начинают взаимодействовать с НЧ золота. То мы наблюдаем уменьшение интенсивности окраски образцов в зависимости от концентрации глюкозы в анализируемом растворе, сопровождающееся уменьшением полосы поглощения, которое соответствует наночастицам золота при длине волны 535 нм.

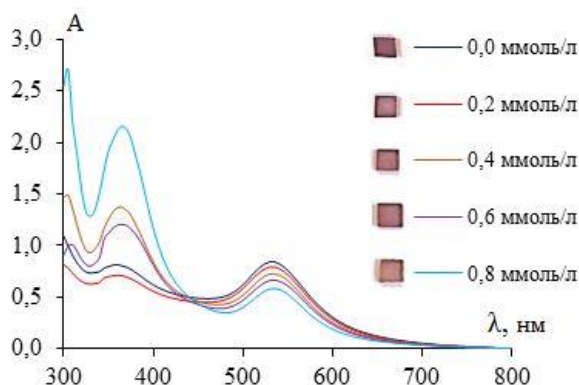


Рис. 4. Спектры поглощения образцов ПММ- AuI_2 после контакта с глюкозой

Заключение. В данной работе показана возможность использования полиметакрилатной матрицы (ПММ, ПММ- Au^0) для иодометрического твердофазно-спектрофотометрического определения глюкозы.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 22-23-00590).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Zhang. X., Sucre-Rosales. E., Byram. A., Hernandez. F.E., Chen. G. Ultrasensitive Visual Detection of Glucose in Urine Based on the Iodide-Promoted Etching of Gold Bipyramids. // ACS Applied Materials & Interfaces. – 2020. – No. 12. – P. 49502–49509.

УДК 543.422.7

**НАНОКОМПОЗИТ ПММ-Ag⁰ ДЛЯ КОЛОРИМЕТРИЧЕСКОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ ГЛЮКОЗЫ
ГЛЮКОЗООКСИДАЗНЫМ МЕТОДОМ**

С.К. Брагина

Научный руководитель: доцент, к.х.н., Н.А. Гавриленко

Национальный исследовательский Томский государственный университет,

Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, 634050

E-mail: braginask@gmail.com

**PMM-Ag⁰ NANOCOMPOSITE FOR THE COLORIMETRIC DETERMINATION OF GLUCOSE
BY THE GLUCOSE OXIDASE METHOD**

S.K. Bragina

Scientific Supervisor: Assoc. Prof. PhD, N.A. Gavrilenko

Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin str., 36, 634050

E-mail: braginsk@gmail.com

***Abstract.** In the present study, we present a colorimetric nanosensor based on a polymethacrylate matrix with immobilized Ag NPs for glucose determination by the glucose oxidase method. To evaluate the applicability of the nanosensor, determination of glucose in human serum samples was performed according to the developed procedure.*

Введение. Глюкоза, как основной источник энергии, играет решающую роль в обмене веществ и поддержании нормальной работы всего организма, в связи с этим чрезвычайно важен мониторинг ее содержания в крови человека. Поскольку в мире насчитывается более 436 миллионов человек больных сахарным диабетом и их число продолжает расти, актуальной проблемой является разработка чувствительных, селективных и простых сенсоров, позволяющих определять уровень глюкозы в крови без использования дорогостоящего оборудования и реагентов [1]. В последние годы большим интересом пользуются колориметрические сенсоры, главное преимущество которых заключается в визуальном наблюдаемом аналитическом сигнале, измерение которого можно проводить не только с использованием спектрофотометра, но и с применением методов колориметрии цифрового изображения, осуществляемых посредством смартфона со встроенной камерой. Известно множество исследований, в которых для определения глюкозы в различных объектах используют наночастицы благородных металлов, таких как золото и серебро, находящиеся в растворе или иммобилизованные в твердую фазу, в сочетании с глюкозооксидазным методом. Уникальные оптические свойства наночастиц, основанные на эффекте поверхностного плазмонного резонанса (ППР), проявляющегося в виде интенсивной полосы поглощения в видимой области спектра и селективность фермента – глюкозооксидазы делают подобные сенсоры перспективными для количественного определения глюкозы в крови человека [2].

Таким образом, целью данной работы стало исследование возможности колориметрического определения глюкозы глюкозооксидазным методом с помощью нанокompозита ПММ-Ag⁰ на основе полиметакрилатной матрицы с иммобилизованными наночастицами серебра (НЧ Ag).

Экспериментальная часть. *Синтез ПММ.* ПММ получали методом радикальной блочной полимеризации на основе метакриловых мономеров в виде прозрачной гибкой пластины толщиной $0,5 \pm 0,6$ мм, из которой затем были вырезаны пластинки размером 4×4 мм.

Синтез НЧ Ag в ПММ (ПММ-Ag⁰) проводили путем термического восстановления ионов серебра в ПММ. Имобилизацию ионов серебра в ПММ проводили из водного раствора AgNO₃ ($C = 5,6 \cdot 10^{-4}$ моль/л, pH 5 – 7) путем погружения пластин ПММ в раствор с последующим перемешиванием в ротаторе в течение 2 – 4 минут. Затем пластины вынимали из раствора и помещали в сушильный шкаф на 3 – 5 мин при температуре 140 °С. Таким образом, пластины ПММ окрашивались в желто-коричневый цвет и имели полосу ППР-поглощения с максимумом на длине волны 415 – 425 нм.

Определение глюкозы глюкозооксидазным методом с использованием ПММ-Ag⁰. Определение глюкозы с использованием ПММ-Ag⁰ проводили в два этапа. На первом этапе к анализируемой пробе добавляли глюкозооксидазу ($C_{\text{Год}} = 3,8$ мг/мл, pH 7, $V = 50$ мкл), образец нагревали 10 минут при температуре 37 °С. На втором этапе в растворы добавляли ацетатный буфер ($V = 350$ мкл, pH 4), доводили объемы растворов до 500 мкл дистиллированной водой, опускали образцы ПММ-Ag⁰ и перемешивали 30 минут при температуре 50 °С. Далее пластины вынимали из растворов и высушивали с помощью фильтровальной бумаги. Измеряли оптическую плотность полученных пластин спектрофотометрически, а также сканировали пластины с использованием смартфона.

Использование смартфона в качестве детектора аналитического сигнала. Полученные после контакта с растворами глюкозы пластинки размещали на белом листе бумаги и сканировали с помощью смартфона на расстоянии 25 сантиметров от объектива камеры. Далее цифровые изображения загружали в мобильное приложение ColourGrab и определяли координаты цвета R, G, B для каждой пластинки. В роли аналитического параметра использовали различные величины, определяемые на основе R, G, B координат, например, величину цветового различия ΔE , рассчитываемой по формуле 1:

$$\Delta E = \sqrt{\Delta R^2 + \Delta G^2 + \Delta B^2} \quad (1)$$

Результаты. *Спектры поглощения ПММ-Ag⁰ после контакта с раствором глюкозы.* На рисунке представлены спектры поглощения ПММ-Ag⁰ после контакта с растворами глюкозы ($C = 0,1 - 0,8$ ммоль/л) и градуировочные зависимости, построенные по уменьшению интенсивности полосы поглощения и отношению изменения оптической плотности к первоначальному сигналу.

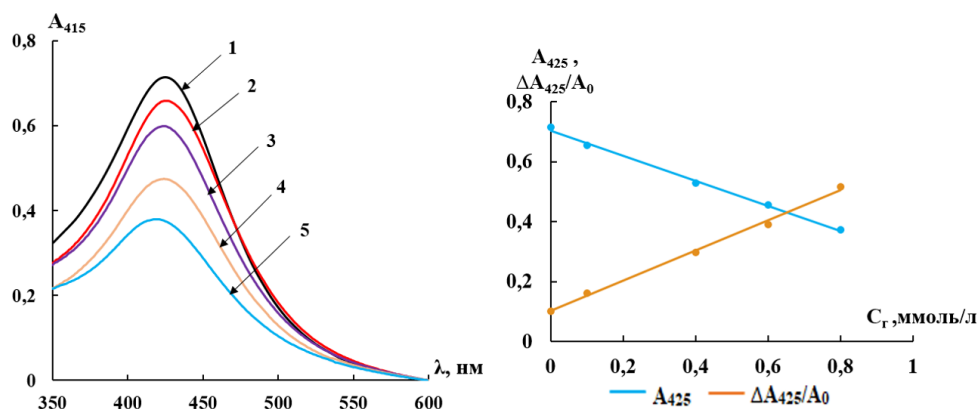


Рис. 1. Спектры поглощения ПММ-Ag⁰ после контакта с растворами глюкозы ((1) $C = 0$ ммоль/л, (2) $C = 0,1$ ммоль/л, (3) $C = 0,4$ ммоль/л, (4) $C = 0,6$ ммоль/л, (5) $C = 0,8$ ммоль/л) и градуировочные зависимости A_{425} и $\Delta A_{425}/A_0$ от концентрации глюкозы

Исходя из спектров поглощения видно, что с увеличением концентрации глюкозы падает интенсивность окраски пластинок, вследствие уменьшения полосы поглощения поверхностного плазмонного резонанса. Параметры градуировочных зависимостей, а также пределы обнаружения (ПО) в указанном диапазоне концентраций представлены в таблице 1.

Таблица 1

Параметры градуировочных зависимостей A_{425} , ΔA_{425} , $\Delta A_{425}/A_0$ от концентрации глюкозы

Аналитический сигнал	Уравнение градуировочной зависимости	R^2	ПО, ммоль/л
A_{425}	$A_{425} = 0,704 - 0,418 \cdot C_{\Gamma}$	0,997	0,03
$\Delta A_{425}/A_0$	$\Delta A_{425}/A_0 = 0,102 + 0,503 \cdot C_{\Gamma}$	0,997	0,05

Анализ образцов сыворотки крови. В таблице 2 приведены результаты анализа сыворотки крови, полученные с помощью ПММ- Ag^0 и набора «Глюкоза-Ново». Нет заметной разницы между двумя методами, что указывает на то, что предложенный нанокompозит ПММ- Ag^0 может быть использован для обнаружения глюкозы в образцах человеческой сыворотки, причем аналитический сигнал можно получать как методом твердофазной спектрофотометрии, так и методом колориметрии цифрового изображения.

Таблица 2

Сравнение результатов определения глюкозы в сыворотке крови с использованием разработанной методики и набора «Глюкоза-Ново»

Разработанный метод			С использованием набора «Глюкоза-Ново»		F _{эксп}	t _{эксп}
Аналитический сигнал	(C ± ΔC), ммоль/л	S _г , %	(C ± ΔC), ммоль/л	S _г , %		
ΔA/A	(8,4 ± 0,3)*	2	(8,1 ± 1,0)**	5	5,0	0,91
ΔE	(7,9 ± 0,7)**	4			1,9	0,67
*n=4; F _{табл} (0,95; 3; 2)=9,6; t _{табл} (P=0,95; f=5)=2,57						
**n=3; F _{табл} (0,95; 2; 2)=9,6; t _{табл} (P=0,95; f=4)=2,78						

Заключение. Таким образом, представленный колориметрический сенсор ПММ- Ag^0 в сочетании с глюкозооксидазным методом представляет собой перспективный материал для определения глюкозы в биологических жидкостях. Основными преимуществами предложенной методики определения глюкозы является простота выполнения, низкая стоимость, высокая стабильность сенсора и его экологичность.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ № 22-23-00590.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Дедов И.И., Шестакова М.В., Викулова О.К., Железнякова А.В., Исаков М.А. // Сахарный диабет. 2021. – Т. 24. – №3. – С. 204–221.
- Boselli L., Pomili T., Donati P., Pompa P.P. Nanosensors for Visual Detection of Glucose in Biofluids: Are We Ready for Instrument-Free Home-Testing? // Materials. – 2021. – Vol. 14. – P. 1978.

УДК54-116

**ВЛИЯНИЕ ПЛАЗМЕННОГО МОДИФИЦИРОВАНИЯ НА ПОВЕРХНОСТНЫЕ СВОЙСТВА
ПОЛИЛАКТИДА И ПОЛИТЕТРАФТОРЭТИЛЕНА**

А.А. Брюзгина, Л.В. Домрачева, О.А. Лапуть

Научный руководитель: доцент, д.ф-м.н., И.А. Курзина

Национальный исследовательский Томский государственный университет,

Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, 634050

E-mail: bryuzgina2016@mail.ru

**THE EFFECT OF PLASMA MODIFICATION ON THE SURFACE PROPERTIES OF
POLYLACTIDE AND POLYTETRAFLUOROETHYLENE**

A.A. Bryuzgina, L.V. Domracheva, O.A. Laput

Scientific Supervisor: Assoc. Prof., Dr., I.A. Kurzina

Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin str., 36, 634050

E-mail: bryuzgina2016@mail.ru

***Abstract.** The effect of low-temperature nitrogen plasma on the surface physicochemical properties of polytetrafluoroethylene and polylactic acid-based films is investigated. The chemical composition of the modified surface has been investigated by X-ray photoelectron spectroscopy. The wettability of the initial and modified surfaces of the materials has been researched by the sedentary drop method.*

Введение. Полимерные материалы на основе полилактида (ПЛ) и политетрафторэтилена (ПТФЭ) нашли широкое применение в различных областях современной медицины, в частности, в регенеративной и сердечно-сосудистой хирургии. На основе ПЛ создают нетканые материалы, а ПТФЭ считается пригодным полимером для производства искусственных кровеносных сосудов и сердечных стимуляторов. К одной из проблем таких материалов относят инертность поверхности – отсутствие специфических функциональных групп, решением которой является обработка в низкотемпературной плазме газового разряда [1]. Целью данной работы является изучение влияния низкотемпературной плазмы в потоке азота при длительности обработки 5, 10, 20 и 30 минут на физико-химические свойства поверхности ПТФЭ и нетканых материалов на основе ПЛ.

Экспериментальная часть. В качестве объектов исследования были использованы нетканые материалы на основе полилактида, и имеющиеся в продаже протезы для сердечно-сосудистой системы на основе вспененного ПТФЭ (GORE-TEM®). Формование нетканых материалов выполнялось на установке для электроспиннинга (Nanon-01, НИ ТПУ Научно-образовательный центр Б.П. Вейнберга). Обработка экспериментальных образцов низкотемпературной плазмой осуществлялась с использованием плазмогенератора «ПИНК» в потоке азота [2]. Исследование элементного состава поверхности модифицированных нетканых материалов осуществлялось методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) с использованием установки PHIX-toolautomated XPS microprobe. Полученные результаты обрабатывались с помощью программы CasaXPS. Краевой угол смачивания (КУС) измеряли

на установке EasyDrop (KRUSS) с дальнейшим расчетом поверхностной энергии (ПЭ) по модели Оуэнса-Вендта-Рабел-Кьельбле [3].

Результаты. В исходных образцах ПЛ содержится 66,67 ат.% углерода и 33,33 ат. % кислорода, а образцы ПТФЭ помимо углерода (43,69 ат.%) также содержат фтор (56,41 ат.%). Кислород, который обнаруживается на поверхности ПТФЭ после обработки, может быть обусловлен окислением поверхности.

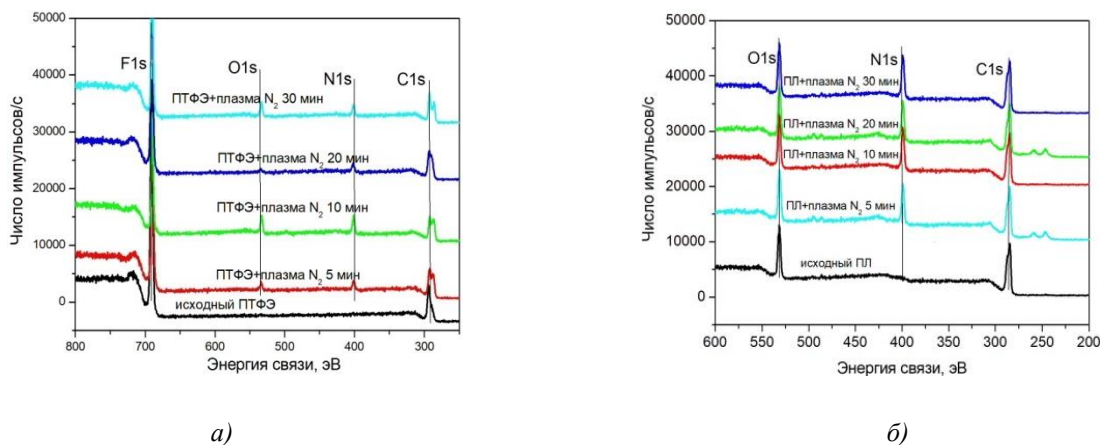


Рис. 1. Общие РФЭС-спектры для ПТФЭ (а) и нетканых материалов ПЛ (б)

По результатам РФЭС-спектроскопии установлено, что после плазменного модифицирования нетканых материалов на поверхности ПЛ происходит снижение доли связи углерода в координации $O-C=O$ в 3,5 раза при одновременном увеличении атома углерода в координации CH_3-C в 1,3 раза (таблица 1).

Таблица 1

Положение линий $C1s$ и содержание связей в ПТФЭ и ПЛ

Образец	Атомное содержание связей, ат.%					
	CF_3	CF_2	$O=C-O$	$C=O$	$C-N$	$C-C/C-H$
	294,3	292,5	290,3	289,2	286,4	285,6
Исходный ПТФЭ	-	82,34	-	-	-	17,66
ПТФЭ+плазма 5 мин	-	43,83	16,47	13,14	-	26,56
ПТФЭ+плазма 10 мин	-	28,16	13,84	16,72	-	41,27
ПТФЭ+плазма 20 мин	3,86	40,41	6,56	14,39	7,25	25,20
ПТФЭ+плазма 28 мин	3,30	49,54	3,39	13,10	7,87	23,22
Исходный ПЛ	-	-	32,43	-	-	35,27
ПЛ+плазма 5 мин	-	-	15,46	14,88	15,20	45,57
ПЛ+плазма 10 мин	-	-	10,48	13,16	13,50	51,67
ПЛ+плазма 20 мин	-	-	5,81	11,06	21,96	54,61
ПЛ+плазма 28 мин	-	-	9,63	16,68	12,59	46,66

Данные результаты свидетельствуют о превалировании процессов деструкции полимерных связей в поверхностных слоях модифицированных нетканых материалов, с чем связано образование новой азотсодержащей функциональной группы. Напротив, после модифицирования поверхности ПТФЭ было обнаружено значительное количество связи CH_3-C , с чем может быть связан процесс обесфторирования

поверхности в связи с появлением азотсодержащей связи. Установлено, что после плазменной обработки на поверхности ПТФЭ образуются связи CF_3 и CF_2 .

КУС измеряли методом лежащей капли при контакте поверхности материалов с водой и глицерином. Из рисунка 2 видно, что плазменное модифицирование приводит к улучшению смачиваемости поверхности как для ПЛ, так и для ПТФЭ. Значения КУС для ПЛ снизились до $19,7^\circ$ и $23,6^\circ$ относительно исходного образца ($121,2^\circ, 110,9^\circ$) при контакте с водой и глицерином соответственно, при этом общая ПЭ увеличивается с 5,09 до 69,27 мН/м. Максимальное снижение КУС для ПТФЭ достигалось при 30-минутной обработке поверхности до $98,7^\circ$ и $95,3^\circ$ относительно исходного образца ($129,7^\circ, 120,9^\circ$). Общая ПЭ увеличилась с $15,6^\circ$ и $15,1^\circ$ до $34,87^\circ$ и $31,19^\circ$ с преобладанием полярной компоненты.

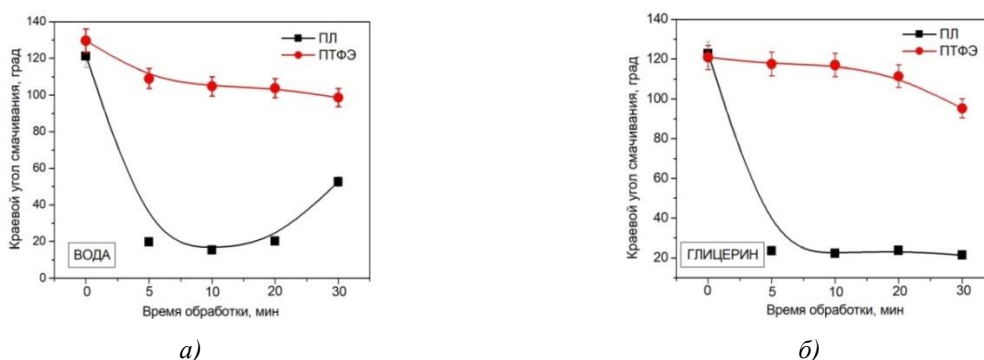


Рис. 2. Краевой угол смачивания, модифицированных материалов на основе ПЛ и ПТФЭ плазмой азота при смачивании водой (а) и глицерином (б)

Заключение. Проведено исследование влияния модифицирования нетканых материалов на основе ПЛ и ПТФЭ плазмой в потоке азота. Установлено, что в процессе плазменного воздействия на поверхности полимеров образуется азотсодержащая функциональная группа С-N, что связано с процессами деструкции в поверхности ПЛ и обесфторированием поверхности ПТФЭ. Показано, что в условиях плазменной обработки происходит улучшение смачиваемости для обоих материалов. Значения КУС для ПЛ снизились до $19,7^\circ$ и $23,6^\circ$ относительно исходного образца ($121,2^\circ, 110,9^\circ$) при контакте с водой и глицерином соответственно, а для ПТФЭ – до $98,7^\circ$ и $95,3^\circ$ относительно исходного образца ($129,7^\circ, 120,9^\circ$).

Исследование выполнено при поддержке Программы развития Томского государственного университета (Приоритет-2030).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Лапуть О.А., Васенина И.В., Ботвин В.В. Модификация поверхности полимолочной кислоты: обзор // Журнал материаловедения – 2022. – Т. 57. – С. 2335-2361.
2. В.Н. Девятков, Ю.Ф. Иванов, О.В. Крысина. Оборудование и процессы вакуумной электронно-ионной плазменной поверхностной инженерии // Вакуум. – 2017. – Т. 143. – С. 464-472.
3. Оуэнс Д.К., Вендт Р.К. Оценка поверхностной свободной энергии полимеров // Журнал прикладной науки о полимерах. – 1969. – Т. 13. – С. 1741-1747.

УДК 541.128:542.97:547.21:549.67

**ИССЛЕДОВАНИЕ НЕОКИСЛИТЕЛЬНОЙ КОНВЕРСИИ МЕТАНА
НА Mo-Zr/ZSM-5 КАТАЛИЗАТОРАХ**Ж.Б. Будаев^{1,2}, Л.Л. Коробицына², А.А. Степанов²Научный руководитель: профессор, д.х.н. А.В. Восмериков^{1,2}¹Национальный исследовательский Томский государственный университет

Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, 634050

²Институт химии нефти СО РАН

Россия, г. Томск, пр. Академический, 4, 634055

E-mail: budaev17@mail.ru**INVESTIGATION OF NONOXIDATIVE METHANE CONVERSION
ON Mo-Zr/ZSM-5 CATALYSTS**Zh. B. Budaev^{1,2}, L. L. Korobitsyna², A. A. Stepanov²Scientific Supervisor: Prof., Dr. A. V. Vosmerikov^{1,2}¹Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin str., 36, 634050²Institute of Petroleum Chemistry, SB of the RAS, Russia, Tomsk, Akademicheskyy str., 4, 634055E-mail: budaev17@mail.ru

Abstract. *The effect of adding zirconium to the Mo/ZSM-5 catalyst on its physicochemical and catalytic properties during the dehydroaromatization of methane to aromatic hydrocarbons was studied in this work. Modification with zirconium was carried out by the method of impregnation and solid-phase mixing. Using electron microscopy methods, the morphology and size of catalyst particles, the distribution of Mo and Zr in them, and the presence of coke deposits on their surface were established. Catalytic tests and subsequent thermal analysis showed that modification with zirconium leads to an increase in its catalytic activity and stability of operation due to a decrease in the rate of coke formation.*

Введение. В настоящее время в России большая часть газообразных углеводородов сжигается на факелах или используется в качестве технологического топлива, поэтому актуальное значение имеет поиск путей рационального использования природного и попутного нефтяного газов. Особый интерес представляет процесс прямой неокислительной конверсии метана в легкие ароматические углеводороды на цеолитах типа ZSM-5, модифицированных ионами переходных металлов. Наиболее высокую активность в данном процессе проявляют катализаторы Mo/ZSM-5. Для улучшения каталитических свойств этих катализаторов проводят дополнительное их модифицирование различными элементами. В настоящей работе исследовано влияние концентрации и способа введения циркония в катализатор 4%Mo/ZSM-5, полученный на основе цеолита с микро-мезопористой структурой [1], на его физико-химические, кислотные и каталитические свойства в процессе дегидроароматизации (ДГА) метана.

Экспериментальная часть. Цеолит с микро-мезопористой структурой и катализаторы Mo/ZSM-5 на их основе были получены по методике, описанной в работе [1]. Модифицирование цирконием проводили методом твердофазного синтеза (ТФС) путем смешения в вибрмельнице катализатора

Mo/ZSM-5 с расчетным количеством наноразмерного порошка циркония (0,5-3,0 % мас.). Другая серия образцов получена методом пропитки катализатора Mo/ZSM-5 раствором гидратированного нитрата цирконила ($ZrO(NO_3)_2 \cdot nH_2O$). Все катализаторы после модифицирования цирконием прокаливали при температуре 550 °С в течение 4 ч. В результате были получены следующие образцы – методом пропитки 4%Mo-0,5÷3%Zr/ZSM-5 и методом ТФС 4%Mo-0,5÷3%Zr/ZSM-5. Результаты исследований по превращению метана на исследуемых катализаторах представлены на рис. 1.

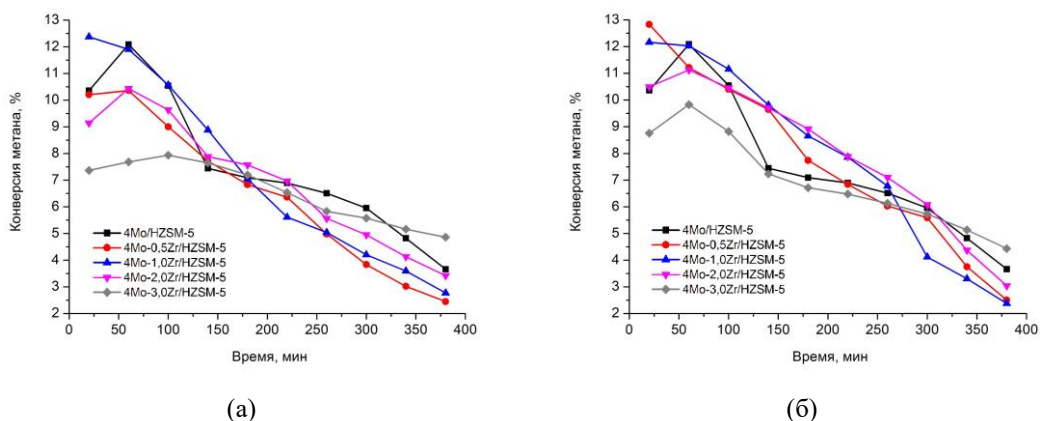


Рис. 1. Изменение конверсии метана со временем работы катализаторов, полученных методом пропитки (а) и твердофазным синтезом (б)

Катализаторы, содержащие 1 % Zr, независимо от способа его введения в цеолит, проявляют более высокую активность в течение 180 мин работы по сравнению с катализаторами, содержащими другое количество циркония. При повышении концентрации вводимого в цеолит циркония методом пропитки снижается начальная активность за 20 мин реакции, но растет стабильность работы катализатора со временем протекания процесса (рис. 1а). Такая же тенденция наблюдается для образцов, полученных методом твердофазного синтеза, но для них характерна более высокая активность и стабильность работы при одинаковой концентрации циркония в катализаторах, приготовленных разными способами (рис. 1б).

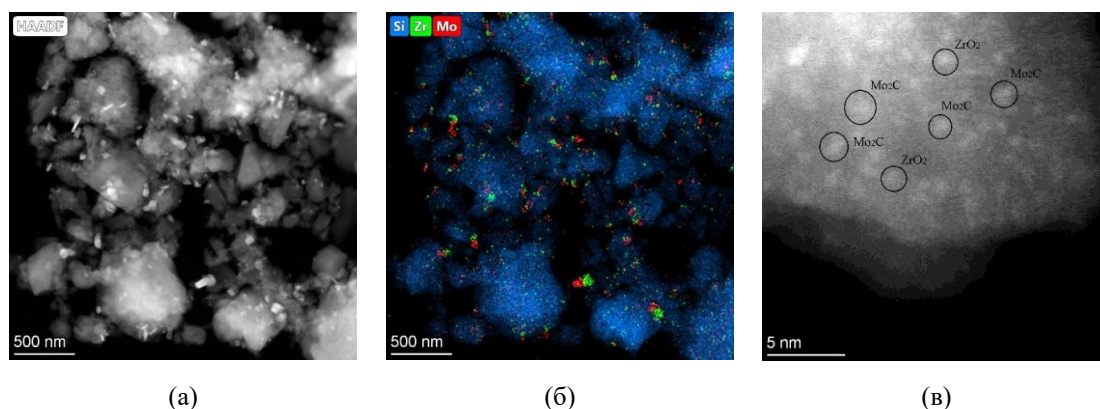


Рис. 2. Электронно-микроскопические снимки катализатора 4%Mo-1%Zr/ZSM-5 после процесса неокислительной конверсии метана: HAADF STEAM-изображение частицы катализатора (а); элементное картирование частиц катализатора (б); HAADF STEAM-изображение образца катализатора с частицами Mo и Zr (в)

Результаты. Проведенные электронно-микроскопические исследования (рис. 2) показали, что частицы Zr локализируются на внешней и во внутренней поверхности цеолита в форме оксида циркония, который не восстанавливается в процессе ДГА, в отличие от оксида молибдена, который восстанавливается до Mo_2C [2]. Образование бинарных частиц Mo и Zr в катализаторе не наблюдается. С увеличением концентрации Zr в катализаторе 4%Mo/ZSM-5 происходит формирование более крупных округлых частиц ZrO_2 . На частицах ZrO_2 , проявляющих каталитическую активность в процесс ДГА метана, наблюдается образование кокса, однако они в меньшей степени подвержены коксообразованию по сравнению с частицами Mo.

Исследование коксовых отложений методами термического анализа показали, что добавление 0,5% циркония к катализатору 4%Mo/ZSM-5 приводит к увеличению образующихся на нем углеродных отложений, независимо от способа его модифицирования, а температуры экзотермических эффектов и максимумы выгорания кокса на кривых ДТГ смещаются в более низкотемпературную область. Увеличение концентрации вводимого в катализатор 4%Mo/ZSM-5 циркония до 1,0% и более приводит к уменьшению образования на нем коксовых отложений независимо от способа модифицирования, что приводит к росту стабильности работы катализаторов. Для катализаторов, полученных методом пропитки раствором цирконила, наблюдается более высокое образование коксовых отложений, что является причиной их быстрой потери активности.

Заключение. Полученные данные исследований активности и стабильности полученных катализаторов хорошо согласуются с результатами по изучению природы и количества образующегося на них кокса. Так, активность образцов, модифицированных цирконием методом пропитки, снижается быстрее, чем катализаторов, приготовленных методом твердофазного синтеза, из-за большей скорости образования на них кокса. Повышение стабильности работы катализатора 4%Mo/ZSM-5 с ростом концентрации вводимого в него Zr, независимо от метода модифицирования, связано с уменьшением скорости коксообразования. Электронно-микроскопические исследования катализаторов после процесса ДГА метана показали присутствие кокса на частицах Zr, т.е. активные центры, связанные с цирконием, принимают непосредственное участие в процессе ДГА метана. Таким образом, регулируя количество и подбирая способ введения Zr в катализатор 4%Mo/ZSM-5, можно получать эффективные каталитические системы для процесса неокислительной конверсии метана в ароматические углеводороды.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИХН СО РАН, финансируемого Министерством науки и высшего образования Российской Федерации.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Budaev Z.B., Korobitsyna L.L., Meshcheryakov E.P., Vosmerikov A.V. Nonoxidative methane conversion over Mo/HZSM-5 catalysts with a mesoporous structure // AIP Conference Proceedings. – 2020. – Vol. 2310. – P. 020045-1–020045-4.
2. Stepanov A.A., Korobitsyna L.L., Vosmerikov A.V. State-of-the-art and achievements in the catalytic conversion of natural gas into valuable chemicals // Catalysis in Industry. – 2022. – Vol. 14. – No. 11. – P. 11–30.

УДК 544.032; 537.635; 535.34

**ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ АНТИАРОМАТИЧЕСКИХ
РАСШИРЕННЫХ ПОРФИРИНОВ С ИОНОМ Cl⁻ НА МАГНИТНО-ИНДУЦИРОВАННЫЕ
КОЛЬЦЕВЫЕ ТОКИ**

Л.И. Валиулина

Научный руководитель: д.х.н., Р.Р. Валиев

Национальный исследовательский Томский государственный университет,

Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, 634050

E-mail: valiulina-lenara@mail.ru

**INVESTIGATION OF THE INFLUENCE OF COMPLEXATION OF ANTIAROMATIC EXPANDED
PORPHYRINS WITH Cl⁻ ION ON MAGNETICALLY INDUCED RING-CURRENTS**

L.I. Valiulina

Scientific Supervisor: PhD., R.R. Valiev

Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin str., 36, 634050

E-mail: valiulina-lenara@mail.ru

Abstract. *The influence of anion complexation on magnetically induced ring-currents and excitation energies has been investigated on expanded antiaromatic porphyrinoids such as orangarin, rosarin, amethyrin. Magnetically induced current densities and ring-current pathways have been calculated at density functional theory (DFT) level using the M06-2X functional and def2-TZVP basis set. The calculations reveal that complexation with Cl⁻ ion leads to decrease in the strength of the paratropic ring-currents and the degree of antiaromaticity. The decrease in the paratropic ring-currents is accompanied by the increase in the HOMO/LUMO energy gap. Thus, the complexation leads to the stabilization of the anion complexes. Calculations of the excited states of the anion complexes show that the high-lying electronic transitions ($S_0 \rightarrow S_2$, $S_0 \rightarrow S_3$, $S_0 \rightarrow S_4$, $S_0 \rightarrow S_5$) have charge-transfer character from 3p orbitals of the Cl⁻ ion to the LUMO of the porphyrinoids. The lowest excitation ($S_0 \rightarrow S_1$) is dominated by the HOMO-LUMO transition and it is optically forbidden that is typical for antiaromatic porphyrinoids.*

Введение. Расширенные порфирины привлекают все большее внимание благодаря своим необычным фотофизическим и электронным свойствам, а также большому структурному разнообразию. Расширенные порфирины, кроме того, являются уникальной платформой для исследования корреляции между молекулярными свойствами и ароматичностью/антиароматичностью. В частности, исследование расширенных порфиринов позволило изучить взаимосвязь между ароматичностью и фотофизическими свойствами, такими как спектральное поглощение, время жизни в возбужденном состоянии, флуоресценция, а также двухфотонное поглощение [1]. Кроме того, было показано, что физико-химические свойства расширенных порфиринов находятся в сильной зависимости от характера ароматичности. Это приводит к идее об использовании данных соединений в качестве молекулярных переключателей. Для этих целей обычно рассматривают расширенные порфирины, содержащие больше шести пиррольных колец в макроцикле, поскольку данные молекулы могут перестраиваться между двумя топологиями Хюккелевской и Мебиус. Такая перестройка может происходить за счет

взаимодействия с растворителями, изменения температуры, а также при окислительно-восстановительных реакциях [2].

Несмотря на возможность перестройки топологии структуры, вопрос о модификации характера ароматичности расширенных порфиринов по-прежнему остается актуальным. Одним из возможных решений этого вопроса может стать комплексообразование расширенных порфиринов с ионами, поскольку оно приводит к изменению числа валентных электронов в молекулярной системе, что в свою очередь может отразиться на ароматических свойствах молекулы [3]. Это является важным следствием, которое позволит настраивать ароматический характер молекул и получать при необходимости ароматические или антиароматические соединения.

Целью данной работы является исследование комплексообразования антиароматических расширенных порфиринов с ионами Cl^- , изучение влияния комплексообразования на магнитно-индуцированные кольцевые токи, степень ароматичности, а также на электронные спектры возбуждения.

Экспериментальная часть. В качестве объектов исследования были выбраны классические представители из класса антиароматических расширенных порфиринов: [20]пентафирин – орангарин, [24]гексафирин – розарин, [24]гексафирин – аметрин. Данные соединения были модифицированы добавлением иона хлора (Cl^-) в центр молекулы.

Молекулярные структуры исследованных соединений были оптимизированы в рамках теории функционала плотности (DFT) с использованием глобального гибридного функционала M06-2X в комбинации с базисным набором def2-TZVP. Тензоры ядерного магнитного экранирования, вертикальные энергии возбуждения и энергии комплексообразования были вычислены на уровне M06-2X/ def2-TZVP. Энергии комплексообразования с ионом Cl^- составили: 33,2 ккал/моль, 27,1 ккал/моль и 46,2 ккал/моль для молекул орангарина, розарина и аметрина соответственно. Данные вычисления проводились в программном пакете GAUSSIAN 09. Расчеты плотностей магнитно-индуцированных токов (нА/Т) проводились в программе GIMIC, которая в качестве входных параметров использует матрицу плотности, полученную при расчете электронной структуры, матрицу магнитно-возмущенной плотности, а также информацию о базисном наборе.

Результаты. Результаты расчетов магнитно-индуцированных токов для исследованных расширенных порфиринов и их комплексов с ионом Cl^- представлены в таблице 1.

Таблица 1

Сила магнитно-индуцированного тока (I) и энергетическая щель между граничными молекулярными орбиталям ($\Delta E_{HOMO-LUMO}$) в расширенных порфиринах

Молекула	Молекула без Cl^-		Комплекс с Cl^-	
	I , нА/Т	$\Delta E_{HOMO-LUMO}$, эВ	I , нА/Т	$\Delta E_{HOMO-LUMO}$, эВ
[20]пентафирин (орангарин)	-21,5	3,42	-16,1	3,55
[24]гексафирин (розарин)	-23,5	3,29	-16,2	3,38
[24]гексафирин (аметрин)	-19,0	3,41	-14,2	3,42

Согласно проведенным расчетам магнитно-индуцированных токов добавление Cl^- в антиароматические расширенные порфирины не изменяет характера ароматичности, молекулы по-прежнему остаются антиароматическими. Однако, комплексообразование с Cl^- приводит к изменению степени антиароматичности, а именно к уменьшению вклада паратропического тока, делая тем самым

молекулы в комплексе с Cl^- менее антиароматичными. Изменение кольцевого тока при комплексообразовании на уровне M06-2X составило 5,4 нА/Т для орангарина, 7,3 нА/Т для розарина и 4,8 нА/Т для аметрина.

Анализ заселенностей орбиталей показал, что эффективный заряд иона Cl^- в комплексе с расширенными порфиринами составляет -0,82 е для орангарина и розарина и -0,79 е для аметрина. Таким образом, около 20% отрицательного заряда переносится на макроцикл комплекса, что приводит к уменьшению паратропического кольцевого тока.

Уменьшение паратропического тока в комплексах сопровождается увеличением энергетической щели между граничными молекулярными орбиталями (HOMO-LUMO) (таблица 1). В ароматических соединениях расположение граничных орбиталей влияет на химическую стабильность молекул. Более стабильные структуры характеризуются большим энергетическим разрывом $\Delta E_{\text{HOMO-LUMO}}$. Таким образом, уменьшение паратропического тока за счет комплексообразования приводит к частичной стабилизации ионных комплексов расширенных порфиринов.

Для исследования влияния комплексообразования на электронные спектры возбуждения были рассчитаны первые пять вертикальных электронных переходов. Анализ электронных переходов показал, что переход в нижнее синглетное возбужденное состояние $S_0 \rightarrow S_1$ в рассмотренных системах осуществляется между граничными молекулярными орбиталями HOMO \rightarrow LUMO. Данный переход является оптически запрещенным, что свойственно антиароматическим молекулам. Переходы на высоколежащие возбужденные состояния ($S_0 \rightarrow S_2$, $S_0 \rightarrow S_3$, $S_0 \rightarrow S_4$, $S_0 \rightarrow S_5$) являются переходами с переносом заряда. Перенос заряда происходит с $3p$ высшей занятой орбитали Cl^- на LUMO-орбиталь порфириноида.

Заключение. В результате проведенного исследования было определено влияние комплексообразования антиароматических расширенных порфиринов с ионами Cl^- на магнитные и энергетические свойства молекул, а именно было показано, что в результате комплексообразования происходит уменьшение паратропического магнитно-индуцированного тока в комплексах, что приводит к увеличению энергетической щели между граничными молекулярными орбиталями ($\Delta E_{\text{HOMO-LUMO}}$). Полученные результаты показывают, что комплексообразование с анионами частично стабилизирует антиароматические расширенные порфирины, что может быть использовано для модификации ароматических свойств молекул.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Cho S., Yoon Z. S., Kim K. S., Yoon, M., Cho D., Sessler J. L., Kim D. Defining Spectroscopic Features of Heteroannulenic Antiaromatic Porphyrinoids // *The Journal of Physical Chemistry Letters*. – 2010. – Vol. 1. – P. 895-900.
2. Woller T., Geerlings P., De Proft F., Champagne B., Alonso M. Fingerprint of Aromaticity and Molecular Topology on the Photophysical Properties of Octaphyrins // *The Journal of Physical Chemistry C*. – 2019. – Vol. 123. – P. 7318-7335.
3. Valiev R. R., Valiulina L. I., Fliegl H., Sundholm D. The effect of anion complexation on the aromatic properties of aromatic and antiaromatic porphyrinoids // *New Journal of Chemistry*. – 2020. – Vol. 44. – P. 20643-20650.

УДК 669.71

**ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ БАЗАЛЬТОВЫХ ВОЛОКОН НА ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ
ТЕХНИЧЕСКОГО АЛЮМИНИЯ**В.Д. Валихов, И.Л. Синкина

Научный руководитель: профессор, д.ф.-м.н. А.Б. Ворожцов
Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050
E-mail: valihov.snobls@gmail.com

**STUDY OF THE EFFECT OF BASALT FIBERS ON THE ELECTRICAL CONDUCTIVITY
OF TECHNICAL ALUMINUM**V.D. Valikhov

Scientific Supervisor: Prof., Dr. A.B. Vorozhtsov
Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050
E-mail: valihov.snobls@gmail.com

Abstract. *In the present study, the influence of basalt fibers on the electrical characteristics of technical aluminum of grade A7 was investigated. Samples were obtained by casting in steel casting with ultrasonic treatment and mechanical agitation. As a result of the experiment, an alloy with a fiber content of 5 mass percent was obtained. It was found that the introduction of basalt fibers reduces the electrical conductivity of technical aluminum by 4% IACS.*

Введение. Повышение эксплуатационных характеристик сплавов, используемых в кабельной и автомобильной промышленности, является актуальной задачей для исследования. Алюминиевый сплав технической чистоты марки А7 используется в различных отраслях промышленности – от пищевой до автомобильной, благодаря высокой пластичности, хорошим литейным свойствам, высокой электропроводности (до 61% IACS). Повышение эксплуатационных свойств алюминиевых сплавов достигается различными способами. Перспективным способом упрочнения сплавов является введение тугоплавких неметаллических частиц и волокон. Базальтовое волокно является волокном природного происхождения, обладающим высокими физико-механическими характеристиками, химической стойкостью, обширной сырьевой базой [1-3]. Таким образом, базальтовое волокно является перспективным материалом для введения в технический алюминий в качестве упрочняющей фазы.

Экспериментальная часть. Сплавы были получены методом литья в стальной кокиль. Технический алюминий марки А7 (Al – 99.7, Fe – 0.16, Si – 0.15, Zn – 0.04, Mn – 0.03, Ga – 0.03, Mg – 0.02, Ti – 0.01, Cu – 0.01) расплавлялся при температуре 720°C. Базальтовые волокна, измельченные в планетарной шаровой мельнице «Активатор-4М» в режиме 12Гц в течении 20 минут, помещались в несколько алюминиевых капсул и нагревались до 200°C. Для обеспечения равномерного распределения базальтовых волокон по объёму расплава применялась механическое перемешивание специальным смесителем [4]. Капсулы с базальтовыми волокнами вводились в центр области перемешивания последовательно с интервалом в 5 секунд. Механическое перемешивание осуществлялось в течении

30 секунд, после чего применялось ультразвуковое воздействие на расплав при помощи ультразвукового генератора с ниобиевым волноводом и частотой излучения 17 кГц в течении 120 секунд. Расплав разливался в стальной цилиндрический кокиль, нагретый до температуры 230°C. Исходный сплав и сплав без волокон были получены при аналогичных условиях плавки. Для измерения электросопротивления и получения данных об электропроводности использовался 4х-контактной схемы. Образцы для измерения электросопротивления представляли собой полоски сплава с сечением 1x1 мм и длиной 31 мм.

Результаты. В ходе экспериментов была получена зависимость электросопротивления для исходного сплава А7, сплава А7 с ультразвуковой обработкой и сплава А7 с ультразвуковой обработкой и базальтовыми волокнами.

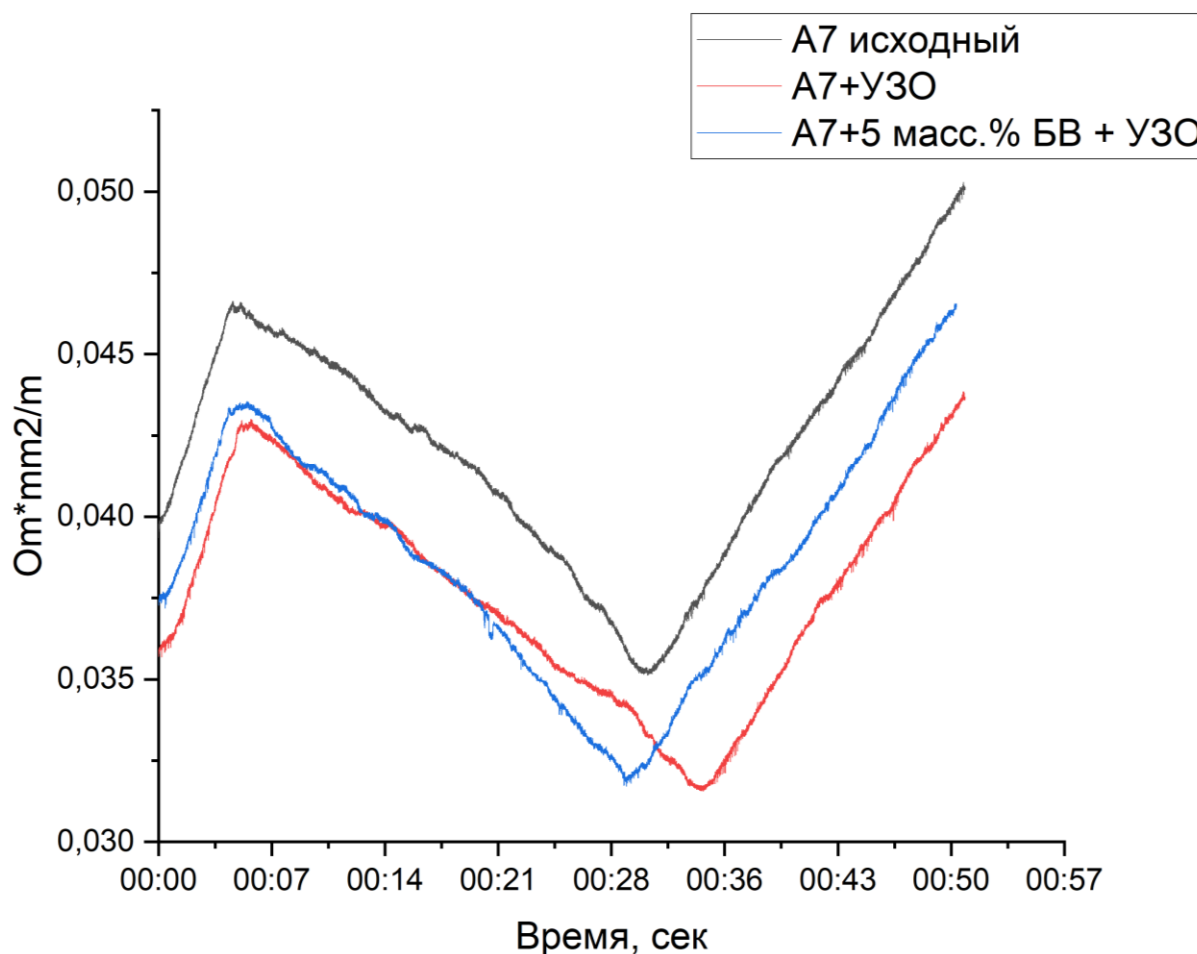


Рис. 1. График электросопротивления образцов А7

Измерение электрического сопротивления показало, что введение базальтовых волокон в количестве 5 массовых процентов снизило удельное электрическое сопротивление алюминиевого сплава марки А7 с 0,045 до 0,04 Ом*мм²/м. Аналогичная тенденция наблюдалась в течении всего времени эксперимента. Применение ультразвуковой обработки расплава также уменьшило удельное электрическое сопротивления проводника относительно исходного сплава А7 с 0,045 Ом*мм²/м до 0,039 Ом*мм²/м.

Заключение. В результате проведенных исследований было установлено, что введение базальтовых волокон в количестве 5 массовых процентов с применением ультразвуковой обработки расплава приводит к уменьшению электрического сопротивления на 10%.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Валихов В.Д., Жуков И.А., Кахидзе Н.И., Ткачев Д.А. Исследование влияния базальтовых волокон на структуру и физико-механические свойства алюминиевого сплава АК9 // Цветные металлы. – 2023. – № 1. – С. 70-76.
2. Abraham C.B. et al. Basalt fibre reinforced aluminium matrix composites—a review // Materials Today: Proceedings. – 2020. – Т. 21. – С. 380-383.
3. Auyin F.A review of recent developments in the corrosion performance of Aluminium matrix composites // Journal of Alloys and Compounds. – 2023. – P. 169508.
4. Пат. 2758953 РФ. Устройство для смешивания расплавов ... / А.Б. Ворожцов, В.Х. Даммер, А.В. Архипов, И.А. Жуков, М.Г. Хмелева, Н.И. Кахидзе Заявлено 10.03.2021; Опубл. 03.11.2021, Бюл. № 31. – 12 с.

УДК 666.3-18

СТЕРЕОЛИТОГРАФИЧЕСКАЯ 3-D ПЕЧАТЬ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ZrO_2

Я.Ю. Верхошанский, Д.А. Ткачев

Научный руководитель: д.т.н. И.А. Жуков

Национальный исследовательский Томский государственный университет,

Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, 634050

E-mail: verkhoshanskiy@yandex.ru

STEREOLITHOGRAPHIC 3-D PRINTING OF MATERIALS BASED ON ZrO_2

Y.Y. Verkhoshanskiy, D.A. Tkachev

Scientific Supervisor: Dr., I.A. Zhukov

Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin str., 36, 634050

E-mail: verkhoshanskiy@yandex.ru

Abstract. *This research presents the development of a photo-curable suspension based on ZrO_2 powder for stereolithography 3-D printing. The paper proposes a method for modifying the powder surface to reduce the viscosity of final suspensions. The dependences of the curing depth from the exposure time have been studied for the suspension with varied powder content. It was shown that the addition of ceramic powder reduces the reactivity of the original photocurable resin by 6 times, and therefore the optimal exposure time increases from 3 to 30 seconds.*

Введение. Стереолитография – перспективная технология аддитивного производства, которая позволяет изготавливать высокоточные детали сложной геометрической формы. Одним из методов стереолитографии является цифровая световая проекция (DLP – Digital Light Processing) и является наиболее перспективным за счет возможности обеспечить толщину слоя до 10 мкм, что обеспечивает высокое качество печати, при этом скорость печати у данного метода одна из самых высоких за счет одновременной засветки всей площади слоя [1]. В стереолитографической 3-D печати исходные материалы находятся в жидкой форме, однако с введением порошковых материалов физико-химические свойства исходных материалов меняются. В связи с этим, изучение свойств фотоотверждаемых суспензий с добавлением порошковых материалов является актуальной задачей. Так, целью настоящей работы является разработка керамической суспензии с использованием порошка ZrO_2 (3 мол. % Y_2O_3) для применения в DLP печати. В ходе работы предложен метод модифицирования поверхности порошка, изготовлены образцы с содержанием керамики до 70 масс. % исследована глубина отверждения монослоя в зависимости от времени засветки и от массового содержания керамического порошка, рассмотрена структура изделий.

Экспериментальная часть. В качестве керамических наполнителей использовались порошки ZrO_2 стабилизированные 3 мол. % Y_2O_3 марки TZ-3Y-E производства TOSOH (Япония) и ДЦИ-3 производства АО ЧМЗ (Россия). Исследования выбранных порошков и материалов проводились методами лазерной дифракции (Mastersizer 2000), рентгеноструктурного анализа (Shimadzu XRD 6000), растровой электронной микроскопии (QUANTA 200 3D и Mira3 TESCAN). Для получения фотоотверждаемых суспензий используемые порошки предварительно подготавливались путём модификации поверхности с использованием диспергатора частиц ВУК-111 (Disperbyk). Диспергатор

частиц в количестве 3 масс. % от массы порошка перемешивался с порошком в течении 30 минут в спирте, аналогичный процесс подробно описан в работе [2]. После перемешивания порошок высушивался в печи при температуре 90 °С до постоянной массы. На следующем этапе полученный порошок порционно смешивался с коммерчески доступной фотоотверждаемой смолой на основе смеси акрилатов и фотоинициатора Industrial flex (HarzLabs, Россия) до получения суспензий с содержанием керамического порошка 50-70 масс. %. Изготовление образцов осуществлялось двумя методами, с ручным нанесением полученного материала на подложку с последующей засветкой источником света с длиной волны 405 нм и с использованием настольного 3-D DLP принтера Anycubic Photon mono x (Китай). После печати образцы нагревали в печи по многоступенчатому режиму до 1400 °С для удаления связующего и спекания керамики.

Результаты. Согласно результатам рентгенофазового анализа, было выявлено, что порошок TZ-3Y-E содержит 68 % тетрагональной фазы, что в два раза больше чем у порошка ДЦИ-3 (33 % тетрагональной фазы). Это может негативно влиять на процессы консолидации и рекристаллизации зёрен при спекании. Результаты исследования морфологии частиц показали, что порошок TZ-3Y-E представлен в виде гранул сферической формы со средним размером ~ 60 мкм., в то время как порошок ДЦИ-3 представлен в виде агломератов различной неправильной формы (рис. 1).

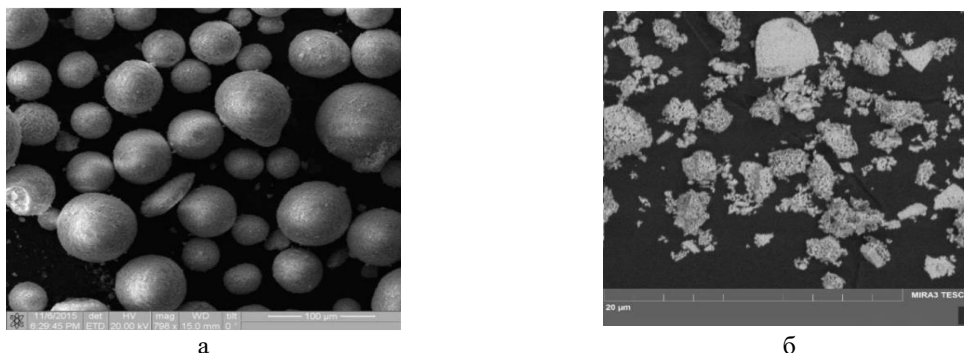


Рис. 1. Растровые изображения используемых порошков (а - TZ-3Y-E; б - ДЦИ-3)

Для определения оптимального времени засветки была определена глубина отверждения в зависимости времени засветки для составов с различным содержанием порошка ZrO_2 (рис. 2). Согласно полученной зависимости, реакционная способность фотоотверждаемой смолы при добавлении 50 масс. % и более порошка $ZrO_2-Y_2O_3$ уменьшается почти в 6 раз. В связи с этим для состава с 70 масс. % ZrO_2 для печати слоя 80 мкм. было выбрано оптимальное время засветки длительностью 30 с, что составляет ~190-200 мДж/см².

В ходе работы были успешно получены образцы с 50, 60 и 70 масс. % порошка ZrO_2 ручным методом и образец кубической формы с 70 масс. % порошка TZ-3Y-E полученный методом DLP печати. Результаты микроструктуры и элементный анализ спеченного материала показал, что при выбранном температурном режиме полимерное связующее полностью удаляется (рис. 3).

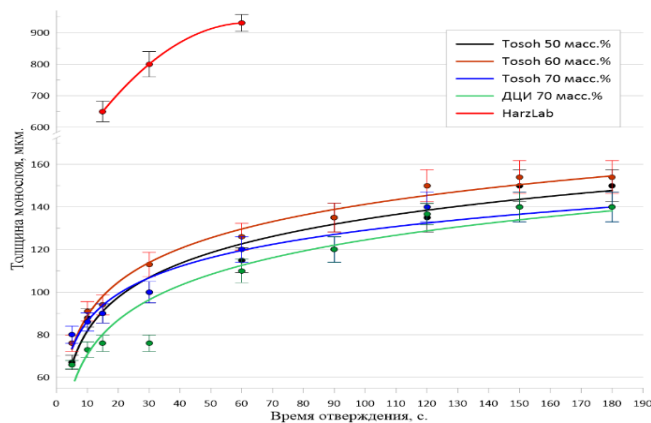


Рис. 2. Зависимость глубины отверждения от времени засветки

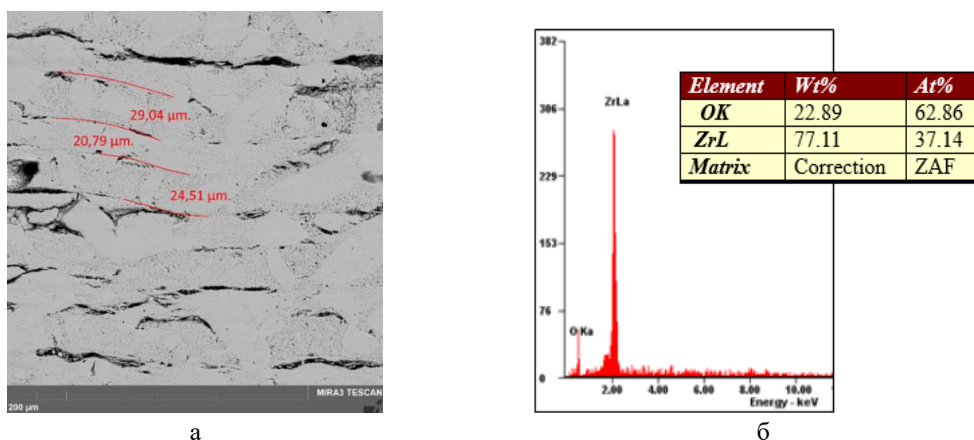


Рис. 3. Микроструктура (а) и результаты элементного анализа спеченного образца

На рисунке 3(а) видно слоистую структуру полученного образца, которая характерна при изготовлении материалов с применением аддитивных методов со средним размером слоя ~ 23 мкм., в то время как при печати были заданы настройки высоты слоя равным 80 мкм., в результате спекания средняя усадка по каждому слою составляет ~ 30 %. Результаты по линейной и массовой усадке так же коррелируют с массовым содержанием полимера в суспензиях. Так, потеря по массе при спекании образцов с 50, 60 и 70 масс. % полимера составила 50, 40 и 30 масс. % соответственно.

Заключение. В результате исследования были получены образцы с использованием аддитивных технологий из порошков ZrO_2 различных производителей (Tosoh, АО «ЧМЗ»). Было выявлено, что модификация поверхности порошка положительно влияет на конечный состав и позволяет изготавливать суспензии 70 масс. % ZrO_2 , тем самым обеспечивая возможность для 3-D печати по технологии DLP.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Borlaf M., Szubra N., Serra-Capdevila A., Kubiak W.W., Graule T. Fabrication of ZrO_2 and ATZ materials via UV-LCM-DLP additive manufacturing technology // Journal of the European Ceramic Society. – 2020. – Vol.40. – Iss.4. – P. 1574–1581.
2. Wang W., Sin J., Guo B., Chen X., Ananth K., Bai J. Fabrication of piezoelectric nano-ceramics via stereolithography of low viscous and non-aqueous suspensions // Journal of the European Ceramic Society. – 2020. – Vol.40. – Iss.3. – P. 682–688.

УДК 543.62

**ПРИМЕНЕНИЕ ВЭЖХ-ИСП-АЭС И ВЭЖХ-ЭСИ-МС ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ СОСТАВА
ПОЛИОКСОМЕТАЛЛАТОВ В РАСТВОРЕ**

В.В. Волчек

Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН
Россия, Новосибирск, пр. Академика Лаврентьева, д. 3, 630090

E-mail: volчек@niic.nsc.ru

**HPLC-ICP-AES AND HPLC-ESI-MS TECHNIQUES FOR THE STUDY
OF POLYOXOMETALATES**

V.V. Volchek

Nikolaev Institute of Inorganic Chemistry SB of the RAS, Russia, Novosibirsk, Acad. Lavrentiev Ave., 3, 630090

E-mail: volчек@niic.nsc.ru

***Abstract.** A set of methods combining high-performance liquid chromatography with atomic emission and mass spectrometry (HPLC-ICP-AES, HPLC-ESI-MS) was proposed. This approach made it possible to study the reaction products of the complex formation of polyoxometalates $[VNb_{12}O_{40}]^{15-}$ with the ruthenium-organic fragment $\{(C_6H_6)Ru\}^{2+}$ and ensured their reliable identification, as a result of which it was established that the interaction of these compounds leads to the formation of an equilibrium mixture of two complex forms.*

Введение. Полиоксометаллаты (ПОМ) представляют широкий класс неорганических полиядерных оксокомплексов переходных металлов, примечательных своим структурным многообразием и уникальными физико-химическими свойствами, что делает их перспективными в связи с потенциальным применением в областях медицины, катализа и материаловедения. Характерным свойством данного класса соединений является способность координировать атомы различных металлов. Особый интерес представляют комплексы "ПОМ-благородный металл" благодаря тому, что такое сочетание обеспечивает синергетический эффект, делая их высокоэффективными катализаторами. При этом благородный металл моделирует каталитически активный центр, а фрагмент ПОМ – оксидную подложку катализаторов.

В растворах ПОМ образуют многокомпонентные смеси отрицательно заряженных комплексов, состав которых зависит от концентрации, pH среды, времени выдерживания раствора и т.д. Так, прямая реакция ПОМ $[VNb_{12}O_{40}]^{15-}$ с рутений-органическим фрагментом $\{(C_6H_6)Ru\}^{2+}$ приводит к формированию кристаллов $Na_6[H\{(C_6H_6)Ru\}_4VNb_{12}O_{40}]\cdot 41,25H_2O$, структура которых подтверждена по данным РСА. Однако в растворе, по данным ^{51}V ЯМР, могут сосуществовать две различные формы $[\{(C_6H_6)Ru\}_xVNb_{12}O_{40}]^{n-}$, идентификация которых усложнена из-за уширения сигналов в спектре ЯМР. Вместе с тем одним из ключевых факторов, определяющих каталитическую активность, является многообразие комплексных форм «ПОМ-благородный металл», образующихся в процессе комплексообразования. Это обуславливает необходимость создания целого комплекса аналитических методик, обеспечивающих идентификацию компонентов смесей неорганических комплексов в растворе. Решение данной задачи применительно к широкому кругу комплексных полиоксометаллатов требует применения современных чувствительных и селективных методов анализа. Применение гибридных

методов анализа, сочетающих высокоэффективную жидкостную хроматографию с атомно-эмиссионной (ВЭЖХ-ИСП-АЭС) и масс-спектрометрией (ВЭЖХ-ЭСИ-МС), позволяет одновременно проводить разделение сложных смесей и корректную идентификацию всех компонентов.

Экспериментальная часть. Эксперименты по разделению с применением ВЭЖХ проводили на хроматографе «Миллихром А-02» (ЭкоНова, Россия), снабженном колонкой Ø2×75 мм, заполненной сорбентом ProntoSIL 120-5-C18AQ. Для реализации гибридного метода ВЭЖХ-ИСП-АЭС применяли атомно-эмиссионный спектрометр с индуктивно-связанной плазмой «iCap 6500 Duo» (Thermo Scientific, США). Обработку полученных результатов проводили с помощью программного обеспечения «iTeva» (Thermo Scientific, США). В качестве масс-селективного детектора для ВЭЖХ применяли масс-спектрометр «Agilent 6130 MS» (Agilent Technologies, США) с электрораспылением в качестве метода ионизации. Экспериментальные данные значений m/z сравнивали со значениями m/z , рассчитанными с помощью программного обеспечения mMass.

Для разделения и идентификации компонентов смеси, полученной в процессе координации рутения к ПОМ, оптимизированы условия ВЭЖХ (состав элюентов, режим элюирования, профиль градиента, скорость потока подвижной фазы), условия детектирования методами атомно-эмиссионной и масс-спектрометрии (газовые потоки, мощность ИСП, аналитические линии для ИСП-АЭС, температура, напряжение на капилляре для ЭСИ-МС), а также параметры состыковки для гибридных методов ВЭЖХ-ИСП-АЭС и ВЭЖХ-ЭСИ-МС (объем пробы, концентрация ион-парного реагента, скорость потока разбавителя).

Результаты. Преимуществом ИСП-АЭС является возможность одновременного многоэлементного детектирования, что в совокупности с предварительным хроматографическим разделением позволяет рассчитать атомное соотношение элементов в составе ПОМ для всех детектируемых пиков. На ВЭЖХ-ИСП-АЭС-хроматограмме исследуемой смеси продуктов реакции комплексных ПОМ с рутений-органическими фрагментами регистрируются 2 пика, содержащих ниобий, ванадий и рутений в различных атомных соотношениях (табл. 1). Рассчитанное по данным ВЭЖХ-ИСП-АЭС соотношение ниобия к ванадию равно 12 и одинаково для обоих пиков, тогда как соотношение Nb/Ru различается, что указывает на существование двух равновесных форм, которые могут быть отнесены к комплексным анионам $[\{(C_6H_6)Ru\}_4VNb_{12}O_{40}]^{7-}$ (Nb/Ru=3) и $[\{(C_6H_6)Ru\}_3VNb_{12}O_{40}]^{9-}$ (Nb/Ru=4).

Таблица 1

Атомные соотношения элементов для исследуемой смеси комплексов $[\{(C_6H_6)Ru\}_xVNb_{12}O_{40}]^{n-}$

№ пика	Комплекс	Nb/V	Nb/Ru	Ru/V
1	$[\{(C_6H_6)Ru\}_4VNb_{12}O_{40}]^{7-}$	12,0±0,5	3,0±0,3	4,0±0,4
2	$[\{(C_6H_6)Ru\}_3VNb_{12}O_{40}]^{9-}$	12,0±0,5	4,0±0,3	3,0±0,3

Для подтверждения правильности проведенной идентификации был применен гибридный метод ВЭЖХ-ЭСИ-МС. Были зарегистрированы масс-спектры двух разделенных пиков, а также спектр подвижной фазы ВЭЖХ, чтобы исключить сигналы, принадлежащие элюентам и их аддуктам, и выделить сигналы кластерных ионов ПОМ с рутений-органическими фрагментами (рис. 1А).

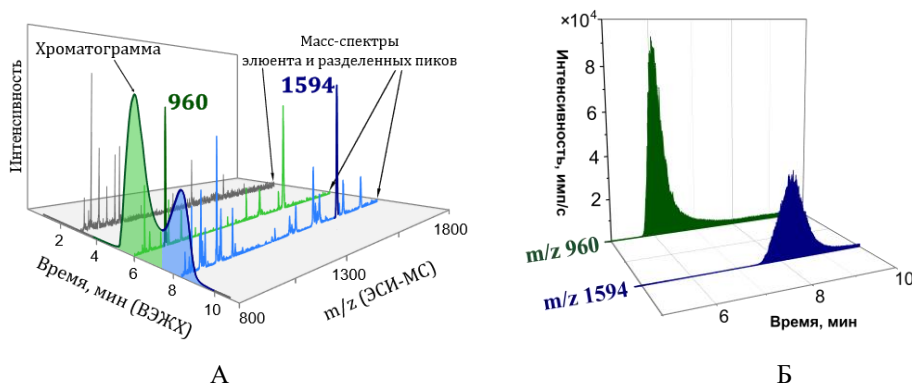


Рис. 1. А – ВЭЖХ-УФ-хроматограмма и масс-спектры, зарегистрированные в процессе разделения: подвижная фаза (серая линия), пик №1 (зеленая линия), пик №2 (синяя линия);

Б – ВЭЖХ-ЭСИ-МС-хроматограмма в режиме мониторинга выделенных ионов для двух форм $[(C_6H_6)Ru]_4VNB_{12}O_{40}]^{7-}$ (m/z 960) и $[(C_6H_6)Ru]_3VNB_{12}O_{40}]^{9-}$ (m/z 1594)

Все сигналы ВЭЖХ-ЭСИ-МС спектров для пиков 1 и 2 можно соотнести в соответствии с их значениям m/z . Масс-спектр первого пика представлен серией трех- и двухзарядных аддуктов: $[(C_6H_6)Ru]_4VNB_{12}O_{40} + xNa + yH + zTBA + CH_3OH + CH_3CN + H_2O]^{3-}$ и $[(C_6H_6)Ru]_4VNB_{12}O_{40} + xNa + yH + zTBA + CH_3OH + CH_3CN + H_2O]^{2-}$ ($x=1-2$, $y=1-3$, $z=0-2$), основной сигнал (m/z 960) соответствует $[(C_6H_6)Ru]_4VNB_{12}O_{40} + Na + 2H + TBA + CH_3OH + CH_3CN + H_2O]^{3-}$. Аналогичное поведение наблюдается и для второго пика: в масс-спектре регистрируется серия трех- и двухзарядных аддуктов: $[(C_6H_6)Ru]_3VNB_{12}O_{40} + xNa + yH + zTBA + CH_3OH + nCH_3CN + H_2O]^{3-}$ и $[(C_6H_6)Ru]_3VNB_{12}O_{40} + xNa + yH + zTBA + CH_3OH + nCH_3CN + H_2O]^{2-}$ ($x=1-2$, $y=2-5$, $z=0-4$, $n=1-2$), основной сигнал (m/z 1594) соответствует $[(C_6H_6)Ru]_3VNB_{12}O_{40} + Na + 3H + 3TBA + CH_3OH + CH_3CN + H_2O]^{2-}$.

Значения m/z , соответствующие наиболее интенсивному сигналу для каждой формы ПОМ и не перекрывающиеся с аддуктами подвижной фазы, были выбраны для регистрации ВЭЖХ-ЭСИ-МС-хроматограммы в режиме выделенных ионов (рис. 1Б). Таким образом установлен состав компонентов смеси ПОМ по данным ВЭЖХ-ЭСИ-МС, которые согласуются с результатами ВЭЖХ-ИСП-АЭС.

Заключение. Для двухкомпонентной смеси полиоксометаллатов с координированными рутений-органическими фрагментами выбраны оптимальные условия проведения эксперимента, которые обеспечивают наилучшее сочетание ВЭЖХ разделения и ЭСИ-МС детектирования. Комбинация гибридных методов ВЭЖХ-ИСП-АЭС и ВЭЖХ-ЭСИ-МС обеспечивает надежную идентификацию продуктов реакции комплексных полиоксометаллатов с рутений-органическим фрагментом, приводящей к образованию равновесной смеси двух химических форм в растворе.

Возможности гибридных методов для определения состава сложных смесей в растворе не ограничиваются полиоксометаллатами с координированными атомами рутения и могут быть распространены на комплексные соединения, содержащие другие благородные и редкие металлы, для получения информации об их вещественном составе, а также с целью оптимизации методик направленного синтеза.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 23-23-00557, <https://rscf.ru/project/23-23-00557/>

УДК 662.231.39

**ИССЛЕДОВАНИЕ НИТРАТОВ БАКТЕРИАЛЬНОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ
СОВРЕМЕННЫМИ МЕТОДАМИ АНАЛИЗА**

Ю.А. Гисматулина

Институт проблем химико-энергетических технологий СО РАН,

Россия, г. Бийск, ул. Социалистическая, 1, 659322

E-mail: julja.gismatulina@rambler.ru

**INVESTIGATION OF BACTERIAL CELLULOSE NITRATE
BY MODERN METHODS OF ANALYSIS**

Y.A. Gismatulina

Institute for Problems of Chemical and Energetic Technologies SB of the RAS, Russia, Biysk, Socialisticheskaya str., 1, 659322

E-mail: julja.gismatulina@rambler.ru

Abstract. *This work is devoted to the study of bacterial cellulose nitrates (NBC) using modern methods of analysis. By treating bacterial cellulose with a sulfuric-nitric acid mixture, a NBC sample was synthesized with a nitrogen mass fraction of 11,78%, a viscosity of 963 mPa s, and a solubility in an alcohol-ether mixture of 14,1%. The solubility of the NBC sample in acetone of 100% confirms the production of cellulose nitrate esters. Scanning electron microscopy has shown that nitration of bacterial cellulose leads to disorganization of the dense network of microfibrils, to the expansion of holes in the porous structure of cellulose nitrates. IR spectroscopy revealed the presence of functional nitro groups. The methods of thermogravimetric and differential thermal analyzes show high purity and energy intensity of the synthesized sample. ¹³C NMR spectroscopy revealed chemical shifts characteristic of cellulose nitrates. These results experimentally prove the production of a high-viscosity sample of NBC, a new high-tech material for science-intensive areas other than the areas of application of cellulose nitrates from plant cellulose.*

Введение. Быстрые темпы развития наукоемких технологий требуют новые виды нитратов целлюлозы (НЦ). Особую ценность в качестве прекурсора новых видов НЦ представляет бактериальная наноцеллюлоза (БЦ), отличная от растительной целлюлозы. Благодаря своим уникальным свойствам: механической прочности, чрезвычайной тонкости, чистоте, молекулярно-структурной однородности волокон, высоким значениям степени полимеризации (СП) и степени кристалличности, БЦ может быть модифицирована в НЦ для наноматериалов различной конфигурации и функциональности [1].

Целью данной работы являлся синтез НБЦ серно-азотной кислотной смесью с последующим контролем основных характеристик традиционными и современными методами анализа.

Экспериментальная часть. Объектом исследования являлся образец БЦ, полученный по методике [2]. Перед нитрованием образец БЦ измельчали в блендере и подвергали сублимационной сушке, затем измельчали в ромбовидную сечку. СП БЦ была определена по времени истечения раствора целлюлозы в кадоксене на вискозиметре ВПЖ-3 с диаметром капилляра 0,92 мм и составляла 4200. Синтез БНЦ проводили с использованием серно-азотной кислотной смеси при температуре 25-30 °С, продолжительности 40 мин [3], модуле 1:160. Затем образец был простабильзован и охарактеризован

согласно [3]. Массовую долю (м.д.) азота НБЦ определяли ферросульфатным способом. Вязкость НБЦ определяли измерением времени истечения 2 %-ного ацетонового раствора из капиллярного стеклянного вискозиметра (ВПЖ-1). Растворимость НБЦ определяли растворением НБЦ в спиртоэфирном растворителе, с последующей фильтрацией, сушкой и взвешиванием нерастворившегося остатка.

Образец НБЦ был исследован методами растровой электронной микроскопии (РЭМ) с помощью сканирующего электронного микроскопа Jeol GSM 840 (Япония), ИК-спектроскопии с использованием спектрометра «Инфралом-801» (Россия), совместного термогравиметрического (ТГА) и дифференциально-термического (ДТА) анализа на термоанализаторе TGA/DTG-60 («Shimadzu», Япония) в следующих условиях: масса навески 0,5 мг, скорость нагрева 10 °С/мин, максимальная температура 350 °С, среда инертная – азот, ЯМР¹³С-спектроскопии с использованием спектрометра Bruker AM 400 (Германия) при 60 °С с рабочей частотой 400, 100,61 МГц, внутренний стандарт – диметилсульфоксид-*d*₆. Работа выполнена с использованием приборной базы Бийского регионального центра коллективного пользования СО РАН (ИПХЭТ СО РАН, г. Бийск).

Результаты. В таблице 1 представлены основные характеристики НБЦ.

Таблица 1

Основные характеристики НБЦ

Образец	Характеристики		
НБЦ	м.д. азота, %	вязкость 2 %-ного раствора в ацетоне, мПа·с	растворимость в спиртоэфирной смеси, %
	11,78	963	14,1

Табличные данные схожи с результатами нитрования растительной целлюлозы за исключением высокой вязкости НБЦ – 963 мПа·с, что связано уникальной трехмерной сетчатой структурой и высокой степенью полимеризации исходной БЦ. Образец НБЦ полностью растворим в ацетоне, что подтверждает получение именно НЦ. На рисунке 1 приведены результаты исследования НБЦ современными методами анализа.

В результате нитрования БЦ серно-азотной кислотной смесью сетчатая структура фибрилл с наноразмерной толщиной сохраняется, но при этом происходит дезорганизации плотной сетки микрофибрилл, расширение отверстий в пористой структуре НБЦ (рис. 1а). Подтверждение получения азотнокислых эфиров целлюлозы установлено методом ИК-спектроскопии по наличию функциональных нитрогрупп: 1657-1651 см⁻¹ для валентных колебаний $\nu_a(\text{NO}_2)$, 1280 см⁻¹ для симметричных валентных колебаний $\nu_s(\text{NO}_2)$, 841-839 см⁻¹ для валентного колебания $\nu(\text{NO}_2)$, 750-748 см⁻¹ для веерного колебания $\gamma_w(\text{NO}_2)$, 693-682 см⁻¹ для ножничного колебания $\delta(\text{NO}_2)$ (рис. 1б). Методами ТГА/ДТА анализов показана высокая чистота НБЦ: температура начала интенсивного разложения около 200 °С, с экзотермическим пиком – 210 °С, сопровождающийся уменьшением массы образца НБЦ до 92 % (рис. 1в). Образец НБЦ характеризуются высокой удельной теплотой разложения – 8,45 кДж/г. На ЯМР¹³С-спектре обнаружены следующие химические сдвиги: характерные для 2,6 – динитроцеллюлозы – 97,65 млн д.; 3,6 – динитроцеллюлозы – 83,0 млн д.; тринитроцеллюлозы – 99,17 млн д., 79,15 млн д. (рис. 2г). Таким образом, в НБЦ содержатся 2,6-ди-, 3,6-ди- и тризамещённые фрагменты.

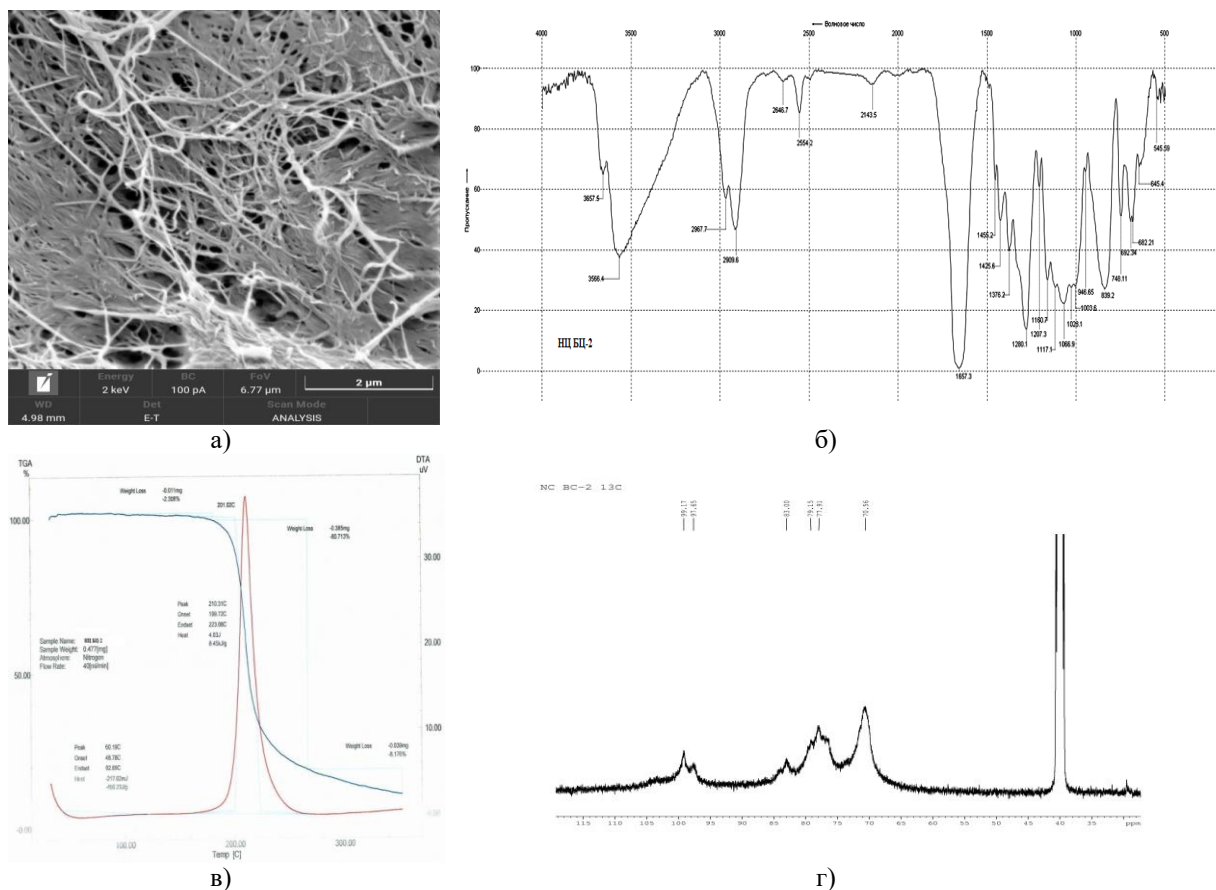


Рис. 1. Результаты исследования НБЦ современными методами анализа: а) микрофотография (РЭМ), б) ИК-спектр, в) термограмма ТГА/ДТА, г) ЯМР¹³С-спектр

Закключение. В результате проведенных исследований синтезирован НБЦ с высокой вязкостью и сетчатой наноструктурой. Современными методами анализа подтверждено, то синтезированы именно НЦ. Полученные результаты позволяют позиционировать НБЦ для применения в новых высокотехнологичных материалах, наукоемких областях, отличных от областей применения НЦ из растительной целлюлозы.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-73-00120, <https://rscf.ru/project/22-73-00120/>.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Chen L., Nan F., Li Q., Zhang J., Jin G., Wang M., He W. Sol-gel synthesis of insensitive nitrated bacterial cellulose/cyclotrimethylenetrinitramine nano-energetic composites and its thermal decomposition property // Cellulose. – 2022. – Vol. 29. –No.13. – P. 7331–7351.
2. Gladysheva E.K., Skiba E.A., Zolotukhin V.N., Sakovich G.V. Study of the conditions for the biosynthesis of bacterial cellulose by the producer *Medusomyces gisevii* Sa-12 // Applied Biochemistry and Microbiology. – 2018. – Vol. 54. – No.2. – P. 179–187.
3. Gismatulina Yu.A., Budaeva V.V., Sakovich G.V. Nitrocellulose synthesis from *Miscanthus cellulose* // Propellants, Explosives, Pyrotechnics. – 2018. – Vol. 43. – P. 96–100.

УДК 662.231.39

**НИТРАТЫ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ ИЗ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ, ПОЛУЧЕННОЙ
В ОПЫТНО-ПРОМЫШЛЕННЫХ УСЛОВИЯХ ИЗ МИСКАНТУСА СОРТА КАМИС**

Ю.А. Гисматулина, А.А. Корчагина

Институт проблем химико-энергетических технологий СО РАН,

Россия, г. Бийск, ул. Социалистическая, 1, 659322

E-mail: julja.gismatulina@rambler.ru

**CELLULOSE NITRATES FROM CELLULOSE OBTAINED UNDER PILOT AND INDUSTRIAL
CONDITIONS FROM MISCANTHUS VARIETY KAMIS**

Y.A. Gismatulina, A.A. Korchagina

Institute for Problems of Chemical and Energetic Technologies, SB of the RAS, Russia, Biysk, Socialisticheskaya str., 1, 659322

E-mail: julja.gismatulina@rambler.ru

***Abstract.** In this work, under experimental industrial conditions, cellulose of a sufficiently high quality was synthesized from miscanthus of the KAMIS variety by the nitric acid method, namely: the mass fraction of α -cellulose is 92,8 %, the total mass fraction of non-cellulose components is 3,1 %, the degree of polymerization is 1200. Their of this cellulose with a sulfuric-nitric acid mixture, cellulose nitrates were synthesized with a mass fraction of nitrogen - 11.18%, viscosity - 48 mPa s, solubility in an alcohol-ether mixture - 94%. IR spectroscopy revealed the presence of functional nitro groups, which confirms the structure of cellulose nitrate esters. The obtained results make it possible to position cellulose nitrates from miscanthus of the KAMIS variety as an alternative to lacquer mastic and celluloid colloxylin after an additional stabilization stage (autoclaving), which makes it possible to achieve the required viscosity of cellulose nitrates.*

Введение. Синтез нитратов целлюлозы (НЦ) из альтернативного растительного целлюлозосодержащего сырья характеризуется высокой актуальностью и практической значимостью, поскольку преимущества такого сырья в его энергоэффективности, вседоступности, биоразлагаемости и быстрой возобновляемости [1, 2]. В данной работе в качестве сырья исследовалась многолетняя злаковая культура с высоким выходом биомассы вплоть до 36,8 т/га на протяжении 18-25 лет с массовой долей целлюлозы на уровне 50 % – мискантус [3].

Целью данной работы являлся синтез НЦ из целлюлозы, полученной в опытно-промышленных условиях из мискантуса сорта КАМИС.

Экспериментальная часть. Объектом исследования являлся мискантус гигантский сорта КАМИС со следующим химическим составом: массовая доля (м.д.) целлюлозы по Кюршнеру – 50,2 %, м.д. кислотнерастворимого лигнина – 19,5 %, м.д. пентозанов – 21,2 %, м.д. золы – 1,63 %.

Целлюлозу из мискантуса выделяли азотнокислым способом, заключающемся в последовательной обработке сырья разбавленными растворами азотной кислоты и гидроксида натрия. Загрузка сырья составляла 10 кг. Фракция с размером частиц свыше 12 мм составила не более 10 %, фракция с размером частиц от 2,5 до 8 мм – 86 %. Процесс вели в опытно-промышленных условиях при перемешивании

круглосуточно в реакторе объемом 250 л, снабженным обратным теплообменником. Химический состав мискантуса и целлюлозы из него определялся с помощью стандартных методов анализа.

Перед нитрованием образец целлюлозы был предварительно измельчен и высушен в сушильном шкафу при температуре 60 °С до влажности 4,5 %. Синтез НЦ проводили с использованием промышленной серно-азотной кислотной смеси в ранее установленных нами для альтернативного сырья условиях [2]. По окончании нитрования синтезированный образец НЦ был подвергнут трехступенчатой стабилизации в кислой, щелочной и нейтральной средах. Основные функциональные свойства образца НЦ были определены согласно [2]. М.д. азота НЦ определяли ферросульфатным способом. Вязкость НЦ определяли измерением времени истечения 2 %-ного ацетонового раствора из капиллярного стеклянного вискозиметра (ВПЖ-1). Растворимость НЦ определяли растворением образца в спиртоэфирном растворителе, с последующей фильтрацией, сушкой и взвешиванием нерастворившегося остатка.

Образец НЦ был исследован методом ИК-спектроскопии с использованием спектрометра «Инфралюм-801» (Россия). Работа выполнена с использованием приборной базы Бийского регионального центра коллективного пользования СО РАН (ИПХЭТ СО РАН, г. Бийск).

Результаты. Целлюлоза, выделенная азотнокислым способом в опытно-промышленных условиях, характеризовалась однородной мелковолоконистой структурой и достаточно высоким качеством, а именно: м.д. α -целлюлозы – 92,8 %, м.д. кислотнерастворимого лигнина – 1,1 %, м.д. пентозанов – 1,6 %, м.д. золы – 0,43 %, степень полимеризации – 1200. Выход в пересчете на сырье составил 30 %.

Известно, что для получения высококачественных НЦ применяется целлюлоза с содержанием α -целлюлозы не менее 92 % и с суммарным количеством нецеллюлозных компонентов около 1,2 %. Целлюлоза, полученная из мискантуса гигантского в опытно-промышленных условиях, несколько уступает требованиям к целлюлозе, пригодной для нитрования. Следует отметить высокое значение СП целлюлоз мискантуса – 940-1310, что свидетельствует о возможности получения НЦ с большим диапазоном вязкости с сохранением механических свойств. Опираясь на наш ранний опыт по успешному синтезу НЦ из альтернативного растительного сырья [2] целлюлозы из мискантуса сорта КАМИС была пронитрована. В таблице 1 представлены основные функциональные свойства НЦ.

Таблица 1

Основные функциональные свойства НЦ

Образец	Характеристики		
	м.д. азота, %	вязкость 2 %-ного раствора в ацетоне, мПа·с	растворимость в спиртоэфирной смеси, %
НЦ	11,18	48	94

В результате исследования основных функциональных свойств образца НЦ установлено, что синтезированный образец характеризуется: м.д. азота – 11,18 %, вязкостью – 48 мПа·с, растворимостью в спиртоэфирной смеси – 94 %. Кроме того, образец НЦ был полностью растворен в ацетоне, что подтверждает получение именно азотнокислых эфиров целлюлозы. Выход синтезированного НЦ составил 150 %. Полученные данные согласуются с результатами нитрования другого растительного сырья, в частности плодовых оболочек овса [2], за исключением несколько заниженной м.д. азота (11,18 % против 11,61 %), что может быть связано с более жесткими условиями получения целлюлозы на

опытно-промышленном производстве и повышенным содержанием нецеллюлозных компонентов (суммарно 3,13 %).

На рисунке 1 приведены результаты исследования НЦ методом ИК-спектроскопии.

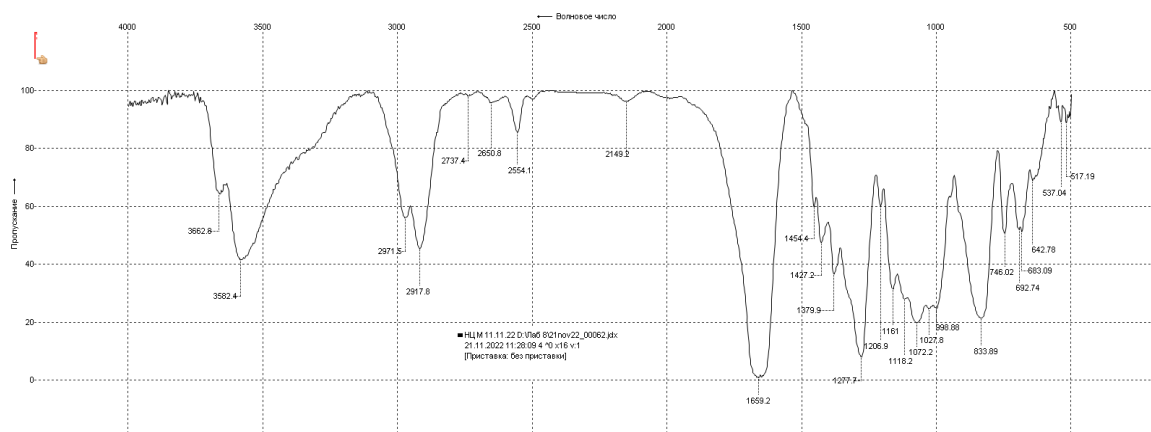


Рис. 1. ИК-спектр НЦ из целлюлозы мискантуса сорта КАМИС

Методом ИК-спектроскопии подтверждено получение именно азотнокислых эфиров целлюлозы по наличию функциональных нитрогрупп: 1659 см^{-1} для валентных колебаний $\nu_a(\text{NO}_2)$, 1277 см^{-1} для симметричных валентных колебаний $\nu_s(\text{NO}_2)$, 834 см^{-1} для валентного колебания $\nu(\text{NO}_2)$, 746 см^{-1} для верного колебания $\gamma_w(\text{NO}_2)$, 683 см^{-1} для ножничного колебания $\delta(\text{NO}_2)$ (рис. 1).

Заключение. В результате исследования из мискантуса сорта КАМИС в опытно-промышленных условиях получена целлюлоза достаточно высокого качества с м.д. α -целлюлозы – 92,8 % и степенью полимеризации 1200. Из данной целлюлозы синтезирован образец НЦ с м.д. азота – 11,18 %, вязкостью – 48 мПа·с, растворимостью в спиртоэфирной смеси – 94 %. Методом ИК-спектроскопии подвержена структура именно азотнокислого эфира целлюлозы. Таким образом, показана возможность получения 45 кг НЦ из 100 кг мискантуса сорта КАМИС. Полученные результаты позволяют позиционировать НЦ из мискантуса сорта КАМИС, как альтернативу лакомастичному и целлулоидному коллоксилину после проведения дополнительной стадии стабилизации (автоклавирования).

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Российского научного фонда № 22-13-00107, <https://rscf.ru/project/22-13-00107/>.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Tang R., Xie M. Y., Li M., Cao L., Feng S., Li Z., Xu F. Nitrocellulose Membrane for Paper-based Biosensor // Applied Materials Today. – 2022. – Vol.26. – P.101305.
2. Корчагина А.А., Будаева В.В., Алешина Л.А., Люханова И.В., Бычин Н.В., Сакович Г.В. Модификация растительной целлюлозы и ее синтетического аналога в низкозамещенные продукты этерификации // Известия высших учебных заведений. Химия и химическая технология. – 2022. – Т.65. – №.6. – P. 64-74.
3. Gismatulina Yu.A, Kortusov A.N., Budaeva V.V., Sakovich G.V. Study of Chemical Composition of an Industrial Crop for Russia – Miscanthus \times giganteus Harvested in 2019–2021 // Ecology and Industry of Russia. 2022. Vol. 26. No. 11. P. 55-59. (In Russ.)

УДК 544.478.1

**ПОЛУЧЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ НАНЕСЕННЫХ ПАЛЛАДИЙ-ВИСМУТОВЫХ
КАТАЛИЗАТОРОВ ДЛЯ СИНТЕЗА ГЛЮКОНОВОЙ КИСЛОТЫ**

С.А. Гулевич

Научный руководитель: науч. сотрудник, ассистент М.П. Санду
Национальный исследовательский Томский государственный университет,
Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, 634050
E-mail: semen20200@gmail.com

**PREPARATION AND INVESTIGATION OF APPLIED PALLADIUM-BISMUTH CATALYSTS
FOR THE SYNTHESIS OF GLUCONIC ACID**

S.A. Gulevich

Scientific Supervisor: researcher, assistant M.P. Sandu
Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin str., 36, 634050
E-mail: semen20200@gmail.com

Abstract. *In this paper, the structural characteristics of $xPd-yBi/Al_2O_3$ catalyst series and their catalytic ability in the reaction of glucose oxidation into gluconic acid were studied. It was found that an increase in the percentage of Pd leads to an increase in conversion. Also the size of active particles decreases leading to the active surface area increasing.*

Введение. Глюконовая кислота (ГА) является важным продуктом химической промышленности с мировым производством около 100 тыс. тонн в год. Основным методом получения является биотехнологический способ превращения глюкозы (G) с применением бактерий рода *Aspergillus*, *Penicillium* и других [1]. Каталитическая биметаллическая система, на основе палладия и висмута, совместно нанесенных на $\gamma-Al_2O_3$, ранее показала свою эффективность в окислении G в ГА в щелочной среде. В настоящий момент для данной реакции установлены оптимальные внешние параметры, такие как температура, pH, скорость подачи газа и соотношение G:Pd [1], а также способ приготовления [2]. Актуальной является задача поиска наиболее эффективного состава катализаторов $xPd-yBi/Al_2O_3$. В данной работе исследуются каталитические свойства серии катализаторов с различным соотношением Pd:Bi при различных температурах и pH 9 [1].

Экспериментальная часть. Серия катализаторов была получена методом совместной пропитки $\gamma-Al_2O_3$ (фракция 0,125-0,250 мм) уксуснокислыми растворами солей предшественников Pd и Bi (ацетилацетонат палладия и ацетат висмута соответственно) при перемешивании в течение суток. Избыток влаги удаляли под вакуумом. Предобработка катализаторов осуществлялась последовательно в атмосферах Ar (500 °C), O₂ (350 °C) и H₂ (500 °C).

Методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) были исследованы размеры и форма частиц на поверхности носителя. Методом низкотемпературной десорбции азота были измерены такие характеристики как удельная поверхность ($S_{\text{ВЕТ}}$), размеры ($d_{\text{пор}}$) и объем пор ($V_{\text{пор}}$) катализаторов.

Каталитический эксперимент проводили в статическом реакторе, оборудованном системой подачи кислорода (10 мл/мин) и щелочи (NaOH) для поддержания pH в диапазоне 8-9. Температура в реакторе поддерживалась с помощью термостата. Катализаторы были испытаны в реакции окисления G в GA при температурах от 20 до 50 °C с шагом в 10 °C. Мольное соотношение G:Pd = 5000, длительность эксперимента – 150 минут, начальное значение pH 9.

Количество NaOH, затраченное на превращение образующегося в реакции глюконо-β-лактона в глюконат натрия [1], являлось мерой эффективности катализатора. Такое допущение корректно, поскольку селективность системы по GA при исследуемых температурах $S_{GA} > 99,9\%$ [1].

Результаты. Приготовлена серия биметаллических катализаторов xPd-yBi/Al₂O₃. Суммарное расчетное содержание металлов на поверхности носителя составляет 3,0 масс. %. Атомные соотношения металлов на поверхности носителя Pd:Bi составляют 2:1, 1:1, 1:2.

Методом ПЭМ получены микрофотографии образцов (рис. 1). Рассчитаны средние размеры частиц на поверхности γ-Al₂O₃. Метод низкотемпературной десорбции азота позволил рассчитать поверхностные характеристики исследуемых биметаллических катализаторов. Построены графики распределения пор по размерам (рис. 2). Результаты измерений вышеперечисленными методами приведены в таблице 1.

Таблица 1

Поверхностные характеристики Pd-содержащих образцов (δ=10%)

Соотношение металлов Pd:Bi	Средний размер частиц $\delta_{ср}$, нм	Удельная поверхность $S_{ВЕТ}$, м ² /г	Объем пор $V_{пор}$, см ³ /г	Средний размер пор $d_{пор}$, нм
2	8,8	131	0,26	7,8
1	9,9	133	0,27	8,1
0,5	14,0	127	0,33	7,5

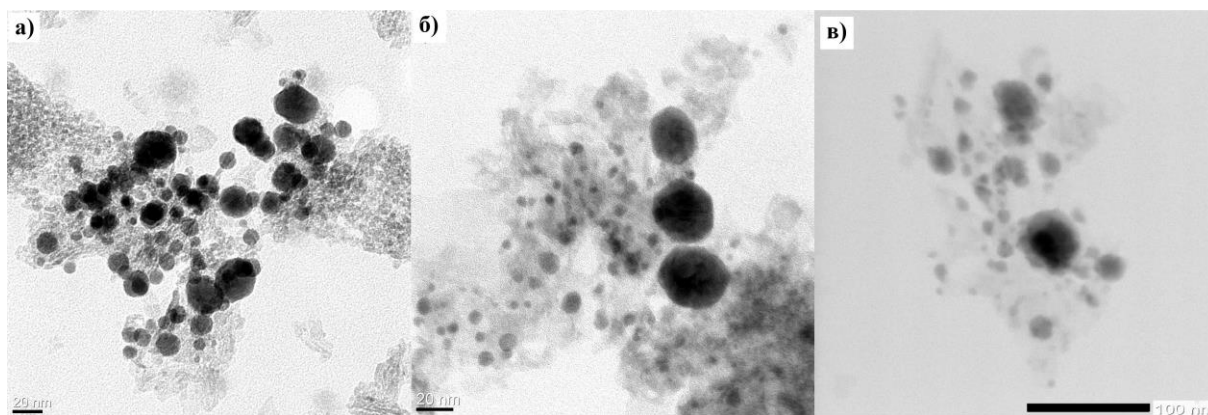


Рис. 1. Микрофотографии ПЭМ образцов 2Pd:1Bi (а), 1Pd:1Bi (б), 1Pd:2Bi (в)

В ходе проведения каталитических испытаний каждый образец был апробирован при температурах 20, 30, 40 и 50 °C. По количеству расходуемого NaOH были вычислены теоретические конверсии G в GA (табл. 2).

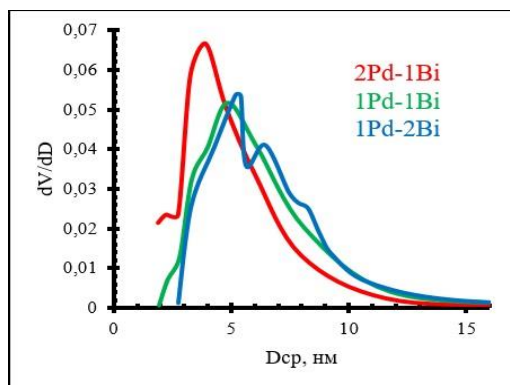


Рис. 2. Распределение пор по размерам образцов 2Pd:1Bi (а), 1Pd:1Bi (б), 1Pd:2Bi (в)

Таблица 2

Конверсии глюкозы (в %) при проведении каталитических испытаний

Pd:Bi \ Температура, °C	20	30	40	50
2	2,4	5,6	17,1	47,4
1	0,7	1,4	7,0	26,9
0,5	0,4	3,5	3,8	19,9

Заключение. Была приготовлена серия биметаллических катализаторов $x\text{Pd}-y\text{Bi}/\text{Al}_2\text{O}_3$ с расчетным мольным соотношением Pd:Bi равным 2,5, 1 и 0,5. Анализ ПЭМ-изображений показал укрупнение размеров частиц на поверхности носителя с увеличением доли висмута в образце, что приводит к уменьшению доли активной поверхности Pd. Исследование поверхности образцов методом низкотемпературной десорбции азота показало, что отсутствует значительное изменение площади поверхности, однако наблюдается укрупнение среднего размера пор с увеличением доли Bi. Кроме того, образцы с меньшим содержанием Bi обладают также более узким диапазоном размеров пор.

Каталитический эксперимент показал, что увеличение доли Pd в образце способствует более полному превращению G в GA. Наибольшей эффективностью при данных условиях обладает катализатор состава 2Pd-1Bi/ Al_2O_3 с конверсией $X = 47,4\%$ с наименьшей добавкой Bi.

Работа выполнена в рамках программы проведения научных исследований российскими научными организациями и (или) образовательными организациями высшего образования совместно с организациями Республики Индия (грант № 13.2251.21.0200).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Sandu M.P. et al. Effects of external parameters and mass-transfer on the glucose oxidation process catalyzed by Pd-Bi/ Al_2O_3 // New Journal of Chemistry. – 2021. – Vol. 45. – No. 47. – P. 22289-22298.
2. Sandu M.P. et al. Influence of the method of preparation of the Pd-Bi/ Al_2O_3 catalyst on catalytic properties in the reaction of liquid-phase oxidation of glucose into gluconic acid // Catalysts. – 2020. – Vol. 10. – No 3. – P. 271.

УДК 628.316.12

**ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ЖИДКОФАЗНОГО ПЕРОКСИДНОГО ОКИСЛЕНИЯ
ФЕНОЛА В ВОДНОЙ СРЕДЕ В ПРИСУТСТВИИ КАТАЛИЗАТОРОВ НА ОСНОВЕ ОКСИДА
MnFe₂O₄ И ЦЕЛЛЮЛОЗЫ**

В.В. Гуровский¹, А.А. Перебейнос¹, А.К. Петренко¹, Т.И. Мищенко², Н.В. Громов^{1,2}¹Новосибирский государственный технический университет,

Россия, г. Новосибирск, пр-т К. Маркса, 20, 630073

²Институт катализа СО РАН,

Россия, Новосибирск, пр. Ак. Лаврентьева, 5, 630090

E-mail: n.v.gromov@corp.nstu.ru, gromov@catalysis.ru

**INVESTIGATION OF THE PROCESS OF LIQUID-PHASE OXIDATION OF PHENOL BY H₂O₂
IN AQUEOUS MEDIUM IN THE PRESENCE OF CATALYSTS BASED ON MnFe₂O₄ OXIDE
AND CELLULOSE**

V.V. Gurovsky¹, A.A. Perebeinos¹, A.K. Petrenko¹, T.I. Mishchenko², N.V. Gromov^{1,2}¹Novosibirsk State Technical University, Russia, Novosibirsk, K. Marx Ave, 20,630073²Boreskov Institute of Catalysis SB of the RAS, Russia, Novosibirsk, Lavrentev Ave, 5, 630090

E-mail: n.v.gromov@corp.nstu.ru, gromov@catalysis.ru

***Abstract.** In this work the possibility of phenol removal using liquid-phase peroxide oxidation in the presence of composite catalyst MnFe₂O₄/cellulose was shown. The optimization of reaction conditions was carried out taking into account the main factors influencing the reaction: temperature, catalyst and hydrogen peroxide loading and reaction time. The possibility of phenol removal up to 99% from the reaction mixture has been shown.*

Введение. Одними из наиболее опасных загрязнителей водных ресурсов являются фенол и его производные. Данные соединения (ПДК фенола в воде рыбо-хозяйственного назначения – 0,001 мг/л)

В настоящее время для очистки сточных вод разработано большое количество методов, однако некоторые из этих процессов требуют большого количества энергии, характеризуются дороговизной, эксплуатационными ограничениями, низкой эффективностью и не способны эффективно удалять загрязнители в низких концентрациях. В настоящее время в литературе предложены твердые каталитические системы на основе смешанного оксида MnFe₂O₄, нанесенного на носитель на основе целлюлозы для удаления стойких органических загрязнителей в водной среде методом их пероксидного окисления. В работе Жан и др. [1] была показана высокая эффективность в окислении красителя метиленового голубого.

В ходе данного исследования исследована возможность удаления фенола путем его окисления в присутствии катализаторов типа MnFe₂O₄/целлюлоза и проведена оптимизация условий жидкофазного пероксидного окисления фенольного субстрата с применением способов компьютерного моделирования процесса.

Экспериментальная часть. Синтез катализатора включал в себя две стадии. На первом этапе проведена подготовка образца целлюлозы путем ее гидролиза в растворе серной кислоты. Вторая стадия

включала в себя нанесение предшественников металлов на носитель с последующей обработкой катализатора в автоклаве в течение четырех часов [1, 2].

Методика проведения эксперимента по пероксидному окислению фенола проводилась в стеклянном трех-горлом реакторе при интенсивном перемешивании 700 об/мин. В термостатированный реактор загружался раствор фенола с начальной концентрацией 6.1 ммоль/л и катализатор. Затем добавляли расчетное количество окислителя и начинали отсчет времени процесса. Концентрацию фенола определяли хроматографическим методом.

В ходе работы изучено влияние четырех параметров (температуры, загрузки катализатора, начальной концентрации H_2O_2 и времени процесса) на конверсию фенола в водной среде. Параметры варьировались в следующем диапазоне:

- 1) концентрация H_2O_2 – от 0,2 моль/л до 2 моль/л;
- 2) температура проведения реакции – от 30 °С до 70 °С;
- 3) загрузка катализатора – от 15 до 60 мг;
- 4) время проведения реакции – от 20 до 180 минут.

Результаты. Исходя из полученных данных, можно говорить о том, что в присутствии катализатора $MnFe_2O_4$ /целлюлоза, конверсия фенола может достигать 99%, что демонстрирует высокую перспективность представленных каталитических систем в утилизации фенола в водной среде.

На основе данных факторов, влияющих на реакцию, была построена матрица экспериментов, которая включала в себя 30 экспериментов с вариацией значений влияющих факторов.

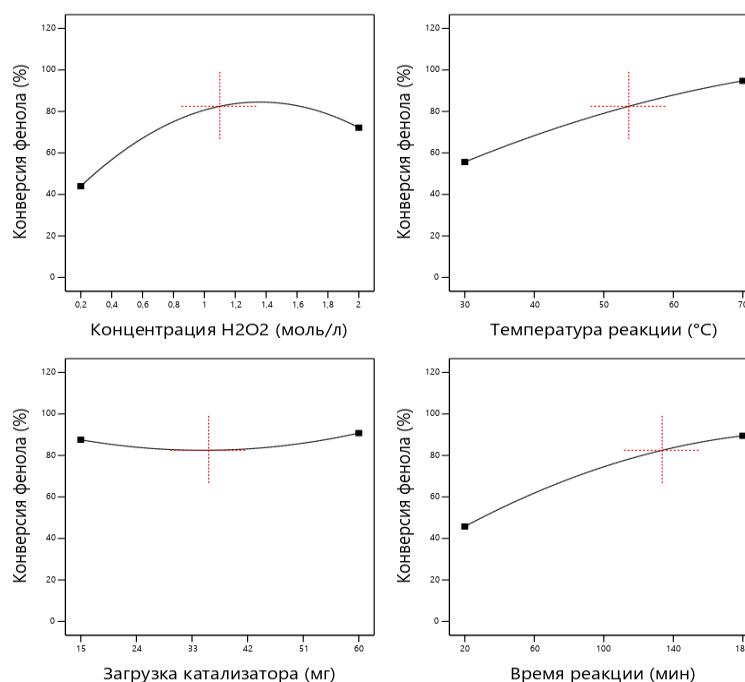


Рис. 1. Зависимость конверсии фенола от времени реакции, загрузки катализатора, температуры и начальной концентрации H_2O_2

Заключение. В результате исследования была разработана оптимизация жидкофазного пероксидного окисления фенола в присутствии композиционного материала $MnFe_2O_4$ /целлюлоза. Были определены основные параметры, влияющие на процесс и конверсию фенола в субстрате, а именно: начальная концентрация пероксида водорода – 1,34 моль/л, температура реакции – 60 °С, загрузка катализатора – 15 мг, время проведения эксперимента – 180 минут, при данных параметрах, конверсия фенола может достигать 99%.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Zhan Y., Meng Y., Li W., Chen Z., Yan N., Li Y., Teng M. Magnetic recoverable $MnFe_2O_4$ /cellulose nanocrystal composites as an efficient catalyst for decomposition of methylene blue // *Industrial Crops & Products*. – 2018. – Vol. 122. – P. 422–429.
2. Трегубова К.В., Гуровский В.В., Громов Н.В., Мищенко Т.И. Синтез нанокomпозиционного материала (катализатора) на основе целлюлозы и оксидов для утилизации экотоксикантов в сточных водах // *Химические технологии функциональных материалов: материалы 8 междунар. Рос.-Каз. науч.-практ. конф.*, Алматы, 28–29 апр. 2022 г. – Алматы : КазНУ им. Аль-Фараби, 2022. – С. 140–141.

УДК 669.85/.86

**СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ КУКУРБИТУРИЛОВ
С СОЛЯМИ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ**

А.Н. Гуслияков, Ю.Д. Разгуляева, Т.Т. Бурханбаева

Научный руководитель: д.х.н, ТГУ А.А. Бакибаев

Национальный исследовательский Томский государственный университет

634050, Россия, Томская обл., г. Томск, пр. Ленина, 36,

E-mail: guslyakov.aleksej@bk.ru

**SYNTHESIS AND INVESTIGATION OF COMPLEX COMPOUNDS OF CUCURBITURILES
WITH SALTS OF RARE EARTH ELEMENTS**

A.N. Guslyakov, Yu.D. Razgulyaeva, T.T. Burkhanbayeva

Scientific Supervisor: PhD, A.A. Bakibaev

Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin str., 36, 634050,

E-mail: guslyakov.aleksej@bk.ru

Abstract. *This paper presents the synthesis of a new complex compound $\{[Er(NO_3)(H_2O)_4](Cb[6])\}(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ based on cucurbit[6]uril and six-way erbium nitrate (III). As a result of IR spectroscopy, it was found that the coordination of erbium atoms occurs through oxygen atoms of the carbonyl groups of cucurbit[6]uril. The composition, structure and parameters of the crystal lattice of the resulting complex were determined using XRD.*

Ведение. В последнее время наблюдается бурный рост исследований, направленных на получение и изучение супрамолекулярных соединений, содержащих одновременно органические и неорганические молекулы или ионы, объединённые друг с другом посредством образования сложной системы невалентных связей. Интерес к таким гибридным органическим – неорганическим соединениям вызван благодаря их химическим и физико-химическим свойствам.

Одними из таких органических составляющих выступают макроциклические кавитанды на основе гликолурилы – кукурбит[n]урилы (n=5,6,7,8,10,14,16) [1]. Благодаря строению и уникальным химическим и физико-химическим свойствам они нашли своё применение в различных областях, таких как медицина [2], катализ [3] и другие.

Среди известных супрамолекул на основе кукурбитурилов особого внимания заслуживают металлокомплексы, в которых в качестве неорганической компоненты выступают металлы, применяемые в катализе. Среди таковых – редкоземельные элементы. Также интерес к лантаноидам и их соединениям обусловлен разнообразием их свойств и расширением сферы практического применения в химической и оптической промышленности, медицине, атомной и полупроводниковой, лазерной и люминофорной технике [4].

Таким образом, целью данной работы является получение нового комплексного соединения, содержащего в своём составе макроциклический кавитанд – кукурбит[6]урил и нитрат эрбия (III).

Экспериментальная часть. Синтез комплексного соединения проводили в воде путём растворения навесок нитрата эрбия и кукурбит[6]урилы. Соотношение металл: лиганд равно 5: 1

соответственно. Полученный раствор отфильтровывали и медленно упаривали на воздухе при комнатной температуре в течении 7 суток. Полученные кристаллы отфильтровывали и исследовали с помощью ИК-спектроскопии и рентгенофазового анализа. Выход 25% по лиганду.

Синтезированный комплекс устойчив на воздухе, ограниченно растворим в большинстве органических растворителей, распадается на исходные вещества в воде, ДМСО и спиртах.

Результаты. В ИК-спектре полученного соединения были обнаружены: широкая полоса поглощения воды 3489 см^{-1} , характеристические полосы поглощения нитро группы 1042 см^{-1} и карбонильных групп $1742, 1718\text{ см}^{-1}$. Расщепление и смещение, в длинноволновую область, полосы поглощения, отвечающих валентным колебаниям карбонильных групп кукурбит[6]урила в полученном комплексе, говорит о их неполном связывании и свидетельствует о координировании атомов эрбия через атомы кислорода карбонильных групп.

Синтезированный комплекс был исследован с помощью порошковой рентгеновской дифракции. Дифрактограмму полученного соединения сравнили с дифрактограммой описанного в литературе комплекса состава $\{[\text{Yb}(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})_4](\text{Cb}[6])\}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Cb[6]@Yb) №CCDC 177557, результаты приведены в таблице 1. На рисунке 1 представлена дифрактограмма полученного соединения.

Таблица 1

Структурные характеристики комплексов

Комплекс	Пространственная группа	Параметр элементарной ячейки комплексного соединения	R
		$a, \text{Å}$	
Cb[6]@Yb (образец сравнения)	Pna2 ₁	31.946	0,09
Cb[6]@Er	Pna2 ₁	31.831	0,12

Исходя из данных рентгенофазового анализа можно сделать вывод, что состав и структура полученного соединения идентична известному комплексу Cb[6]@Yb и имеют следующий состав $\{[\text{Er}(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})_4](\text{Cb}[6])\}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Вероятная структура комплекса представлена на рисунке 2.

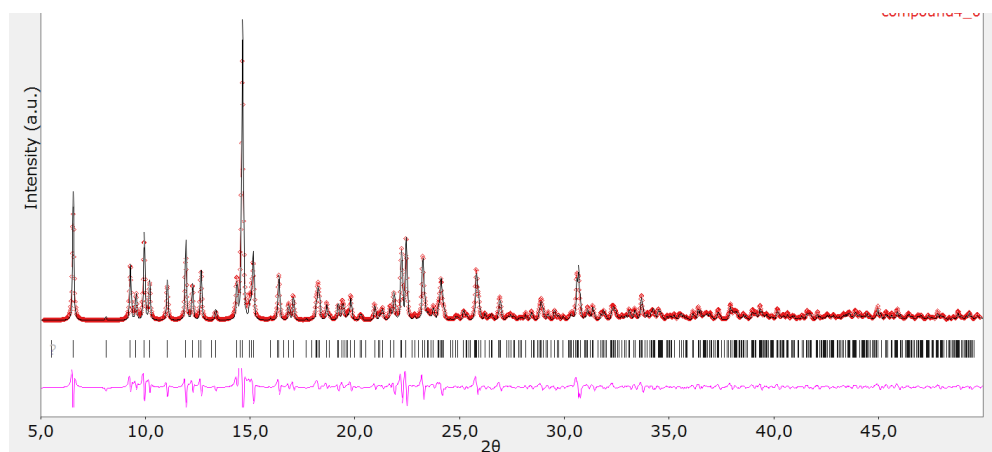


Рис. 1. Дифрактограмма комплекса

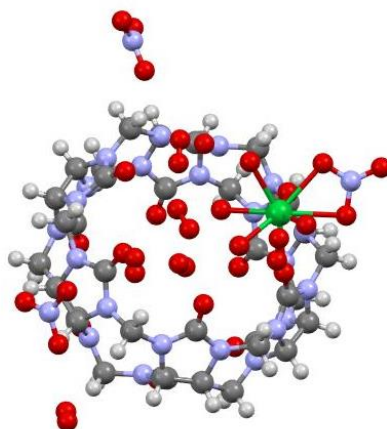


Рис. 2. Вероятная структура полученного комплекса

Заключение. Синтезирован новый комплекс $\{[Er(NO_3)(H_2O)_4](Cb[6])\}(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, установлены его структура и параметры кристаллической решётки, а также способ координации комплексообразователя.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Lehn J.-M. Proceeding of the World Chemistry Congress. – Brisbane, Australia. – 1-6 July 2001. – P. 35
2. Bali M.S., Buck D.P., Coe A.J., Day A.I., Collins J.G. Cucurbituril binding of trans- $[PtCl(NH_3)_2(H-NH_2(CH_2)NH_2)]^{2+}$ and the effect on the reaction with cysteine // Dalton Transactions – 2006. – P. 5337-5344.
3. Jon S.Y., Ko Y.H., Park S.H., Kim H.-J., Kim K. A Facile, Stereoselective [2+2] Photoreaction Mediated by Cucur bit[8]uril // Chemical Communication. – 2001. – Vol.19. – P. 1938-1939.
4. Стеблевская Н.И., Медков М.А., Белобелецкая М.В. Координационные соединения редкоземельных элементов – молекулярные предшественники оксидных наноразмерных композитов // Вестник ДВО РАН. – 2011. – № 5. – С. 52–59.

УДК 546.05-06

ИССЛЕДОВАНИЕ ОПТИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ ИТТРИЙ-АЛЮМИНИЕВОГО ГРАНАТА, АКТИВИРОВАННОЙ ОКСИДОМ ЦЕРИЯ

Д.Е. Деулина, В.Д. Пайгин

Научный руководитель: профессор, д.т.н. О.Л. Хасанов

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050

E-mail: ded5@tpu.ru

INVESTIGATION OF OPTICAL CHARACTERISTICS OF CERAMICS BASED ON YTTRIUM-ALUMINUM GARNET ACTIVATED BY CERIUM OXIDE

D.E. Deulina, V.D. Paygin

Scientific Supervisor: Prof., Dr. O.L. Khasanov

Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050

E-mail: ded5@tpu.ru

***Abstract.** The study of the optical characteristics of ceramics based on yttrium-aluminum garnet with the addition of 0.03 to 2 wt. % cerium oxide were carried out in this work. Ceramics were made by spark plasma sintering from powders synthesized by reverse deposition, isolated by filtration and spray drying methods. Studies have shown that reflection is not observed in the ultraviolet range for all samples, the maximum value of the reflection coefficient of all samples corresponds to a wavelength of 450 nm, which is typical for the visible wavelength range.*

Введение. В последнее время интерес к оптическим керамическим материалам значительно возрос. Такие материалы обладают рядом преимуществ по сравнению с монокристаллическими материалами: снижение энерго- и трудозатрат на изготовление, меньшая температура спекания [1, 2].

В последние годы керамика на основе иттрий-алюминиевого граната ($Y_3Al_5O_{12}$, YAG), активированная ионами редкоземельных элементов (РЗЭ), вызывает все больший интерес [3]. Внимание исследователей направлено на изучение процессов синтеза и консолидации поликристаллических материалов на основе YAG, активированного ионами церия, улучшение их эксплуатационных характеристик. Такая керамика может эффективно использоваться (в том числе в экстремальных условиях) в качестве преобразователей оптического излучения в твердотельных источниках света.

В настоящей работе изучено влияние оксида церия на оптическое отражение керамики на основе иттрий-алюминиевого граната, изготовленной методом электроимпульсного плазменного спекания из порошков, синтезированных методом обратного осаждения, выделенных способами фильтрации и распылительной сушки.

Экспериментальная часть. Для изготовления керамики использовали порошки, синтезированные методом обратного осаждения из однополярного раствора нитратов иттрия, алюминия и церия, с использованием аммиака, выделенные способами распылительной сушки и фильтрации, с содержанием добавки оксида церия от 0,03 до 0,1 мас. %. Порошки отжигали в атмосферной высокотемпературной

печи VP 20/70, LAC Ltd (Чехия). Скорость нагрева составляла 10 °С/мин, температура отжига – 1000 °С, время выдержки – 3 часа.

В качестве спекающих добавок были использованы коммерческие порошки фторида лития (LiF) (СХК, Россия), в количестве 0,25 мас. % и оксида кремния (SiO₂) (ЛенРеактив, Россия), в количестве 0,5 мас. %.

Керамику изготавливали методом электроимпульсного плазменного спекания (ЭИПС) на установке SPS-515S (SPS Syntex Inc., Япония). Спекание проводили при температуре 1550 °С, давлении 100 МПа, времени выдержки 180 минут.

Для механической обработки исследуемых образцов была использована шлифовально-полировальная установка EcoMet 300 Pro (Buehler, Германия).

Оптические свойства керамики были исследованы с использованием спектрофотометра СФ-56 (ОКБ Спектр, Россия).

Результаты. На рисунке 1 представлены спектры отражения образцов, полученных из порошков, выделенных способами фильтрации и распылительной сушки в диапазоне длин волн от 200 до 1100 нм.

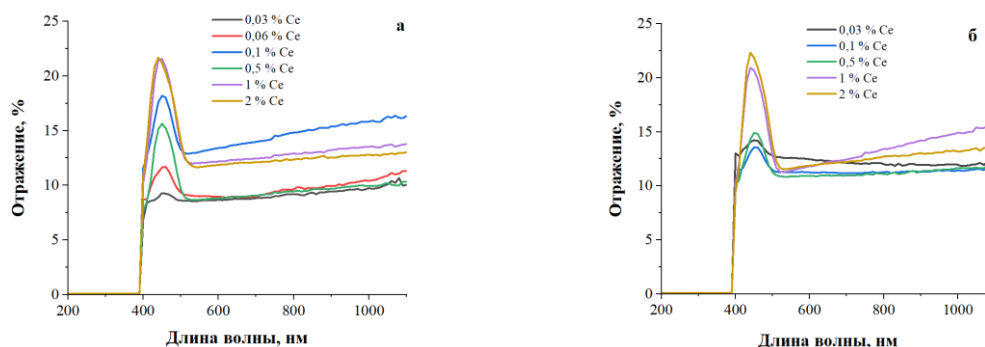


Рис. 1. Результаты измерения спектров отражения образцов на основе иттрий-алюминиевого граната, выделенных способами а) фильтрации; б) распылительной сушки

Из спектра видно, что в диапазоне от 200 до 400 нм (ультрафиолетовый диапазон) отражения для всех образцов не наблюдается. Наиболее интенсивное отражение характерно для длины волны 450 нм, что соответствует видимому диапазону длин волн. В инфракрасном диапазоне (от 780 до 1100 нм) наблюдается увеличение значение отражения, однако эти значения остаются ниже, чем в видимом спектре, что также подтверждается данными таблицы 1.

Таблица 1

Значения коэффициентов отражения образцов, выделенных способами фильтрации и распылительной сушки на различных длинах волн

Способ выделения	Длина волны, нм	Относительный коэффициент отражения, %					
		0,03 мас. % Ce	0,06 мас. % Ce	0,1 мас. % Ce	0,5 мас. % Ce	1 мас. % Ce	2 мас. % Ce
Фильтрация	450	9	12	18,	16	22	21
	600	9	9	13	9	12	12
	1100	10	11	16	10	14	13
Распылительная сушка	450	14	-	14	15	21	22
	600	12	-	11	11	12	12
	1100	12	-	12	12	16	13

Для серии образцов, выделенных способом фильтрации, наибольшим значением коэффициента отражения на длине волны 450 нм (видимый спектр) обладает образец, содержащий 1 мас. % оксида церия (22 %), близким значением (21 %) обладает образец, с содержанием 2 мас. % оксида церия, а минимальным коэффициентом отражения обладает образец с 0,03 мас. % оксида церия (9 %).

На длинах волн 600 и 1100 нм (инфракрасный диапазон) наибольшим значением коэффициента отражения обладает образец с содержанием 0,1 мас. % оксида церия – 13 и 16 % соответственно, минимальным значением – образец с содержанием 0,03 мас. % оксида церия – 9 и 10 % соответственно.

Для серии с распылительной сушкой на длине волны 450 нм также максимальными значениями коэффициента отражения обладают образцы с содержащий 2 мас. % оксида церия (22 %) и с содержанием 1 мас. % оксида церия (21 %). Минимальное значение коэффициента отражения характерно для образца с содержанием оксида церия 0,1 мас. % (14 %).

В инфракрасном диапазоне максимальными значениями также обладают образцы с содержанием 1 мас. % оксида церия (12 % для длины волны 600 нм и 16 % для длины волны 1100 нм) и образец с содержанием 2 мас. % оксида церия (12 % для длины волны 600 нм и 13 % для длины волны 1100 нм). Минимальное значение также характерно для образца с содержанием 0,1 мас. % оксида церия (12 % для длины волны 600 нм и 12 % для длины волны 1100 нм).

Заключение. В ходе проведения исследования методом ЭИПС были получены керамические образцы на основе иттрий-алюминиевого граната с добавлением от 0,03 до 2 мас. % оксида церия и проведено исследование их оптических характеристик. Сравнение значений коэффициентов отражения серий образцов с различным содержанием оксида церия показало, что способ распылительной сушки позволяет получить образцы с большим значением отражения в видимом диапазоне длин волн, а способ фильтрации – в инфракрасном диапазоне длин волн, в то время как в ультрафиолетовом диапазоне отражения у всех образцов не наблюдается, так как излучение в указанном диапазоне полностью поглощается поверхностью образца.

Работа выполнена при поддержке проекта РНФ № 21-73-10100 на оборудование ЦКП НОИЦ НМНТ ТПУ, поддержанного проектом Минобрнауки России № 075-15-2021-710. Авторы выражают благодарность ассистенту ОМ ИШНПТ ТПУ к.т.н. Илела А.Э.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Лукьяшин К.Е., Осипов В.В., Шитов В.А., Максимов Р.Н., Платонов В.В., Соломонов В.И. Ищенко А.В. Новые высокопрозрачные керамические материалы // Ракетно-космическая техника. – 2016. – Т. 1. - № 2
2. Лукьяшин К.Е., Шитов В.А., Медведев А.И., Ищенко А.В., Шевелев В.С., Шульгин Б.В. Се:YAG керамика: влияние особенностей технологии синтеза на люминесцентные и оптические свойства // Космические исследования и ракетостроение. – 2019. – Т. 1. – С. 74-84
3. Wang S.F., Zhang J., Luo D.W., Gu F., Tang D.Y., Dong Z.L., Tan G.E.B., Que W.X., Zhang T.S., Li S., Kong, L.B. Transparent ceramics: Processing, materials and applications // Processes in Solid State Chemistry. – 2015. – V. 41. – pp. 20-54.

УДК 546.06

**MACHINE LEARNING REINFORCED BY GENETIC ALGORITHM: A PLATFORM TO DISCOVER
SELECTIVELY CYTOTOXIC NANOMATERIALS FOR DRUG DELIVERY SYSTEMS**

S. Jyakhwo, N. Serov

Scientific Supervisor: Prof., Dr. V.V. Vinogradov

ITMO University, Russia, Saint Petersburg, Lomonosova str., 9, 191002

E-mail: jyakhwo@scamt-itmo.ru

**МОДЕЛЬ МАШИННОГО ОБУЧЕНИЯ, СНАБЖЕННОЕ ГЕНЕТИЧЕСКИМ АЛГОРИТМОМ:
ПЛАТФОРМА ДЛЯ ПОИСКА СЕЛЕКТИВНЫХ ЦИТОТОКСИЧЕСКИХ НАНОМАТЕРИАЛОВ
ДЛЯ СИСТЕМ ДОСТАВКИ ЛЕКАРСТВ**

С. Джьякхво, Н. Серов

Научный руководитель: профессор, д.х.н. В.В. Виноградов

Университет ИТМО,

Россия, г. Санкт-Петербург, ул. Ломоносова, 9, 191002

E-mail: jyakhwo@scamt-itmo.ru

***Аннотация.** В данном исследовании предлагается уникальный высокопроизводительный вычислительный подход для направленного дизайна селективно цитотоксических неорганических наноматериалов (НМ) для систем доставки лекарств (СДЛС). Количественное прогнозирование жизнеспособности было выполнено с помощью модели машинного обучения Light Gradient Boost Machine (LGBM) для прогнозирования цитотоксичности НМ на заданной пользователем клеточной линии. Генетический алгоритм (ГА) был включен в модель для поиска наиболее эффективных селективных цитотоксических НМ, являющихся высокотоксичными для раковых клеток, но оказывающих минимальное влияние на нормальную клеточную линию. Для проверки концепции были обнаружены СДЛС-кандидаты для лечения рака печени, рака яичников и рака кожи с селективной токсичностью 42,13%, 18,77% и 15,15% соответственно.*

Introduction. In drug delivery systems (DDSs) nanomaterials (NMs) are often used to enhance the pharmacokinetic properties of drug for controlled drug release, improve bioavailability, reduce adverse side effects and protect premature clearance by immune system [1], [2]. DDS toxicity is a crucial parameter that should be minimized for healthy cells while maximized for diseased or cancer cells. NMs are non-selective and often used as passive drug carriers and their additional functionalities are provided by chemical modification which does not only make system more complicated but often hinders therapeutic action [3]. At the same time, despite metabolic differences between healthy and pathological cells, there is no platform for automatic computational design of NMs that have selective toxicity [4]. In this work, we for the first time developed a powerful and fully computational screening tool for massive target discovery of selectively cytotoxic inorganic NMs.

Research methods. During the research, first a database with information about nanomaterials, its synthesis methods, physicochemical properties and types of cell lines was collected from published articles. After data preprocessing and feature selection, the performance of 41 regression models was evaluated. To

predict the cytotoxicity of NM, light gradient boost machine (LGBM) model – one of the best models with highest R square score and lowest root mean square error rate – was chosen and further optimized. The model was later combined with the genetic algorithm (GA) to screen optimal NM candidate from large chemical space that would have selective cytotoxicity for cancer cell line while displaying minimal toxicity for normal cell lines.

Results. At first, quantitative viability prediction on NM-treated cell lines was performed by LGBM regression model achieving 10-fold cross-validation (CV) $Q_2 = 0.80$ with predictability within 13.6% (shown in Fig. 1). The model was reinforced with GA for screening >14,900 candidates/min to identify the best-performing selectively cytotoxic NMs. To prove the hypothesis, machine learning (ML) reinforced GA platform generated the DDS candidates that could be used for the treatment of liver cancer, ovary cancer and skin cancer. Among the top candidates, Ag NPs showed the highest selectivity with 56.96% toxicity for cancerous HepG2 cell line while only 14.82% toxicity for normal hepatocytes with fitness score of 42.13%. Similarly, TiO₂ NPs showed highest fitness score of 18.77% for selective cytotoxicity on SKOV-3 Vs. CHO-K1, and Ag NPs with fitness score of 15.15% was found to be a top candidate for selective cytotoxicity for A431 Vs. HaCat cell lines. The details on the main parameter of the nanomaterials are shown in Table 1.

Conclusion. Current platform generates optimal parameters for the NMs that could be used for DDS. The generated NM candidate has selective toxicity for user-defined cell lines. Our approach exhibits transferability and adaptability allowing the model to be adapted with diverse databases that not only allows one to search for highly selective cytotoxic NMs, but also has the potential to be further broadened on a much larger chemical space of NMs and living entities such as bacteria, and fungi, for which viability can be defined. Moreover, this approach basically represents multi-objective optimization NM search, therefore, given the existence of appropriate predictive algorithms, can be used beyond selective cytotoxicity research, such as optimization of nanoparticles synthesis, drug design, protein target identification, metabolic network design and industrial process optimization.

REFERENCES

1. Sun, Y. et al. (2020) Metal–organic framework nanocarriers for drug delivery in biomedical applications. *Nano-Micro Letters*, 12:1, vol. 12, no. 1, pp. 1-29, May 2020, doi: 10.1007/S40820-020-00423-3.
2. Chen, Q., Sun, T. & Jiang, C. (2021) Recent advancements in nanomedicine for ‘cold’ tumor immunotherapy. *Nano-Micro Letters*, 13:1, vol. 13, no. 1, pp. 1-47, Mar. 2021, doi: 10.1007/S40820-021-00622-6.
3. Quader, S. & Kataoka, K. (2017) Nanomaterial-enabled cancer therapy. *Molecular Therapy*, vol. 25, no. 7, pp. 1501-1513, Jul. 2017, doi: 10.1016/J.YMTHE.2017.04.026.
4. Khan, I. & Saeed, K. (2019) Nanoparticles: properties, applications and toxicities. *Arabian Journal of Chemistry*, vol. 12, no. 7, pp. 908-931, Nov. 2019, doi: 10.1016/J.ARABJC.2017.05.011.

УДК 661.883.2

**СИНТЕЗ КЕРАМИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ВЫСОКОЭНТРОПИЙНОЙ
СИСТЕМЫ Hf-Ti-Fe-V-Cr-N**

Н.С. Евсеев^{1,2}, А.Е. Матвеев¹, И.А. Бельчиков¹

Научный руководитель: д.т.н., И.А. Жуков¹

¹Национальный исследовательский Томский государственный университет,

Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, 634050

²Институт проблем химико-энергетических технологий СО РАН,

Россия, г. Бийск, ул. Социалистическая, 1, 659322

E-mail: evseevns@gmail.com

**SYNTHESIS OF CERAMIC MATERIALS BASED ON THE HIGH-ENTROPY
Hf-Ti-Fe-V-Cr-N SYSTEM**

N.S. Evseev^{1,2}, A.E. Matveev¹, I.A. Belchikov¹

Scientific Supervisor: Dr, I.A. Zhukov¹

¹Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin str., 36, 634050

²Institute for Problems of Chemical and Energetic Technologies SB of the RAS, Russia, Biysk, ul. Socialisticheskaya 1, 659322

E-mail: evseevns@gmail.com

Abstract. *In this work, we studied the structure and phase composition of a ceramic material obtained from a high-entropy Hf-Ti-Fe-V-Cr-N system using mechanical activation of the initial powder mixture followed by the addition of a non-metal (nitrogen) as a result of self-propagating high-temperature synthesis (SHS). The fundamental possibility of obtaining a high-entropy material of the Hf-Ti-Fe-V-Cr-N system using self-propagating high-temperature synthesis is shown.*

Введение. Актуальными на сегодняшний день направлением работ в области развития материаловедения является создание новых керамических композиций (в том числе высокоэнтропийной керамики), проявляющих высокую твердость, стойкость к воздействию агрессивных сред, высокую износостойкость и коррозионную стойкость при температуре эксплуатации более 1600 °С. Продолжаются работы по поиску вариаций химических элементов в высокоэнтропийных системах, которые будут способны по своим свойствам превзойти традиционные материалы [1]. В настоящее время большее внимание уделено семейству ВЭС на основе переходных 3d-металлов (таких как Ni, Cu, Al, Ti, Fe, V, Cr, Co, Mn). В то же время, семейство ВЭС на основе таких тугоплавких металлов как Nb, Mo, Hf, Ta, W изучено мало [2]. Интерес к сплавам (в том числе высокоэнтропийным) и керамике на основе системы Hf-Ti в настоящее время проявляется всё чаще [3-5]. Также продолжается поиск подходов и методов получения высокоэнтропийных сплавов и керамик. Существуют различные методы получения ВЭС, при этом наиболее часто используемыми являются методы индукционного плавления, селективного лазерного плавления и электродугового плавления в вакууме. Одним из перспективных способов получения ВЭС и ВЭК является самораспространяющийся высокотемпературный синтез

(СВС). Он обладает рядом преимуществ, среди которых стоит отметить энергоэффективность и контроль фазового состава продуктов горения.

В настоящей работе для получения керамического материала из высокоэнтропийной системы Hf-Ti-Fe-V-Cr-N используется механическая активация исходной порошковой смеси с последующим добавлением неметалла (азота) в результате самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС). Одним из преимуществ данного метода является контроль фазового состава и структуры продуктов реакции в процессе СВ-синтеза.

Целью настоящей работы является синтез керамических материалов методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза на основе высокоэнтропийной системы Hf-Ti-Fe-V-Cr-N и изучение их фазового состава и структуры.

Экспериментальная часть. Исходные порошковые материалы: гафний ($\delta < 200$ мкм), титан марки ПТС ($\delta < 280$ мкм), феррованадий марки FeV₅₀ ($\delta < 200$ мкм, содержание ванадия 52%), хром марки ПХМ ($\delta < 50$ мкм). Исходные компоненты шихты брали в эквимолярном соотношении. Плотные образцы готовили при помощи холодного прессования при давлении 35 МПа. При этом диаметр образцов составлял 23 мм, вес образца 40 г. Синтез порошковой смеси осуществляли в реакторе высокого давления при давлении 6.0 МПа в атмосфере азота. Зажигание инициировали при помощи молибденовой спирали, подведенной к верхнему слою прессованного образца. Рентгенофазовый анализ выполняли на дифрактометре Shimadzu XRD 6000 с CuK α -излучением на основе базы данных PDF4+. Микроструктуру синтезированных образцов определяли на электронном микроскопе с энергодисперсионным спектрометром Tescan MIRA 3 LMU.

Результаты. В настоящей работе исследован фазовый состав и структура продуктов синтеза, полученных в результате механической активации порошковой смеси Hf-Ti-Fe-V-Cr в планетарной мельнице с последующим горением исследуемой смеси в среде азота в режиме естественной фильтрации.

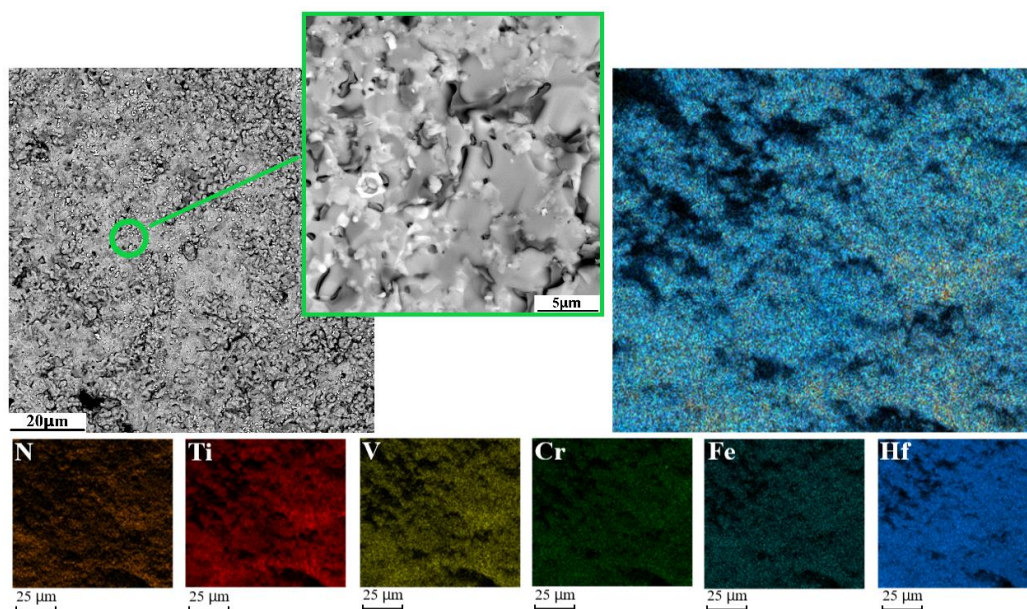


Рис. 1. РЭМ-изображение микроструктуры и многослойное ЭДС изображение продуктов синтеза

Проведение механической активации способствует формированию композиционных частиц, состоящих из крупных частиц гафния с вкраплениями мелких частиц других компонентов исследуемой

системы. Также механическая активация позволяет равномерному объемному распределению частиц исходных компонентов.

На рисунке 1 приведено РЭМ-изображение микроструктуры продуктов синтеза и многослойное ЭДС изображение и картирование по спектрам продуктов синтеза. Энергодисперсионный анализ показал, что элементы Ti, Hf, V, Fe, Cr, N распределены по всей исследуемой поверхности синтезированного образца.

На дифрактограммах продуктов горения наблюдается характерная особенность – малое соотношение пик/фон. Предположительно, соотношение пик/фон слабое, в силу условий синтеза, которые привели к формированию твердых растворов.

Заключение. В работе проведены исследования структуры и фазового состава керамического материала, полученного из высокоэнтропийной системы Hf-Ti-Fe-V-Cr-N с использованием механической активации исходной порошковой смеси с последующим добавлением неметалла (азота) в результате самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС). Энергодисперсионный анализ показал, что элементы Ti, Hf, V, Fe, Cr, N распределены по всей исследуемой поверхности синтезированного образца. Определено оптимальное время механической активации, при котором удается достичь равномерного перемешивания исходной порошковой смеси, что необходимо для получения однородного продукта синтеза. Показана принципиальная возможность получения высокоэнтропийного материала системы Hf-Ti-Fe-V-Cr-N при помощи самораспространяющегося высокотемпературного синтеза.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-79-00144.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Трофименко Н.Н., Ефимочкин И.Ю., Большакова А.Н. Проблемы создания и перспективы использования жаропрочных высокоэнтропийных сплавов // *Авиационные материалы и технологии.* – 2018. – № 2(51) – С. 3-8.
2. Rogachev A.S. Structure, stability, and properties of high-entropy alloys // *The Physics of Metals and Metallography.* – 2020. – Vol. 121. – No. 8. – P. 733-764.
3. Evseev N.S., Matveev A.E., Nikitin P.Yu., Abzaev Yu.A., Zhukov I.A. A theoretical and experimental investigation on the SHS synthesis of (HfTiCN)-TiB₂ high-entropy composite // *Ceramics International.* – 2022. – Vol. 48. – Is. 11. – P. 16010-16014.
4. Zhidong Han, Xue Liu, Shaofan Zhao, Yang Shao, Jinfeng Li, Kefu Yao Microstructure, phase stability and mechanical properties of Nb-Ni-Ti-Co-Zr and Nb-Ni-Ti-Co-Zr-Hf high entropy alloys // *Progress in Natural Science: Materials International.* – 2015. – V. 25. – Is. 5. – P. 365-369.
5. Fabian O. von Rohr, Robert J. Cava Isoelectronic substitutions and aluminium alloying in the Ta-Nb-Hf-Zr-Ti high-entropy alloy superconductor // *Physical review materials.* – 2018. – Vol. 2. – P. 034801.

УДК 544.473

**МОРФОЛОГИЯ, ФАЗОВЫЙ СОСТАВ И СТРУКТУРА НАНЕСЁННЫХ
Ni-Mo КАТАЛИТИЧЕСКИХ СИСТЕМ**Н.А. Жиров¹, А.С. Акимов^{1,2}Научный руководитель: к.х.н, А.С. Акимов^{1,2}

Институт химии нефти СО РАН,

Россия, г. Томск, пр. Академический, 4, 634055

Национальный исследовательский Томский государственный университет,

Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, 634050

E-mail: kriksnu@gmail.com**MORPHOLOGY, PHASE COMPOSITION AND STRUCTURE OF SUPPORTED
Ni-Mo CATALYTIC SYSTEMS**N.A. Zhiron¹, A.S. Akimov^{1,2}Scientific Supervisor: PhD. A.S. Akimov^{1,2}¹The Institute of Petroleum Chemistry, SB RAS, Russia, Tomsk, Akademichesky ave., 4, 634055²Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin str., 36, 634050E-mail: kriksnu@gmail.com

Abstract. *In this work, the synthesis of Ni-Mo catalytic systems supported on alumina of various nature was carried out. An unconventional component, molybdenum blue obtained by mechanochemical synthesis, was used as a source of molybdenum. Hexahydrate nickel nitrate acted as a source of nickel. Phase composition studies and IR spectroscopy were also carried out. It was shown that upon thermal treatment (400 °C), nickel nitrate completely decomposes to the oxide form. It has also been found that the nature of the support makes a significant contribution to the phase composition of the final systems.*

Введение. Повышение глубины переработки нефти и вовлечение тяжелого и сверхтяжелого сырья влечёт за собой необходимость развития и модернизации подходов, материалов и оборудования, необходимого для получения качественных продуктов, отвечающих всем современным нормам и экологическим требованиям [1]. Активно ведётся разработка каталитических систем для различных гидропроцессов (гидрооблагораживание, гидрокрекинг и т. д.), в особенности отечественных, поскольку большинство современных способов переработки немыслимы без предварительной обработки сырья (деметаллизация, гидродесульфирование, гидродеазотирование). Основным направлением в области разработки каталитических систем является поиск и синтез новых, более активных фаз либо использование новых носителей, что также косвенно может служить повышению активности нанесённых компонентов. Такой подход позволяет увеличить эффективность производств без внесения капитальных вложений на модернизацию или полную замену парка оборудования. Также отпадает необходимость в дополнительном обучении персонала. Таким образом можно заключить, что синтез новых перспективных каталитических систем для переработки тяжелого нефтяного сырья является крайне актуальной задачей на ближайшие годы. Целью данного исследования было получение и изучение свойств каталитических систем на основе

Ni-Mo. Отличительной особенностью наших систем является источник молибдена — это молибденовая синь, полученная из механоактивированного дисульфида молибдена (MoS_2).

Экспериментальная часть. Образцы получали стандартным методом пропитки в избытке пропиточного раствора. Пропиточным раствором служит спиртовой раствор молибденовой сини, в которой растворена навеска гексаакванитрата никеля ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$). Раствор молибденовой сини является соединением из класса полиоксометалатов, представляющий собой смесь нестехиометрических оксидов молибдена в степенях окисления +5 - +6. Молибденовую синь получали добавлением восстановительной среды (этилового спирта) к предварительно прошедшему стадию механоактивации порошку дисульфида молибдена MoS_2 , более подробно синтез описан в работе [2]. Каждый из образцов пропитывался в течение 30 минут при перемешивании, после чего оставлялся на сутки, а затем пропиточный раствор отсекался, а полученная система оставалась досушиваться на воздухе. После сушки для перевода никеля в оксидную форму путем полного разложения нитрата образцы прокаливались при 400°C в течение 4 часов в муфельной печи. Синтезированные системы получили шифры ПМ-1 (для образца с промышленным носителем) и ЭВ-1 (для электровзрывного). В качестве носителя выступает оксид алюминия $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ промышленного происхождения (г. Ишимбай), а также синтезированный из электровзрывного псевдобимита. Полученные каталитические системы были исследованы методами ИК-спектроскопии и рентгенофазового анализа (РФА). ИК спектры катализаторов регистрировали на приборе Nicolet 5700 фирмы «Thermo Fisher Scientific» в диапазоне частот $4000\text{-}400\text{ см}^{-1}$ с разрешением 4 см^{-1} . Твердые образцы для съемки готовились по стандартной методике прессованием таблеток $0,015\text{ г}$ исследуемого порошка с $0,5\text{ г}$ КВг. Рентгенофазовый анализ после проведения процесса проводился на дифрактометре Bruker D8 Advance (Bruker, Германия) с применением линейного детектора Lynxeye (1D). Для исследования использовалось монохроматическое $\text{CuK}\alpha$ -излучение ($\lambda=1,5418\text{ \AA}$).

Результаты. Как видно из рисунка 1. обе системы имеют достаточно схожий профиль и набор полос поглощения. Присутствие группы колебаний в области $120\text{-}300$, 550 и $800\text{-}850\text{ см}^{-1}$ указывает на наличие мостиковой связи между атомами молибдена присутствие группы $\text{Mo}=\text{O}$, подтверждается колебаниями $\text{O}=\text{Mo}=\text{O}$ и $\text{Mo}=\text{O}$ терминальный в области $300\text{-}400$ и $900\text{-}1000\text{ см}^{-1}$. В области $800\text{-}940\text{ см}^{-1}$ содержатся пики от колебаний $\text{Mo}=\text{O}$ и MoO фрагменты Mo-O-Mo , которые проявляются в спектрах в виде пиков в области $750\text{-}800\text{ см}^{-1}$.

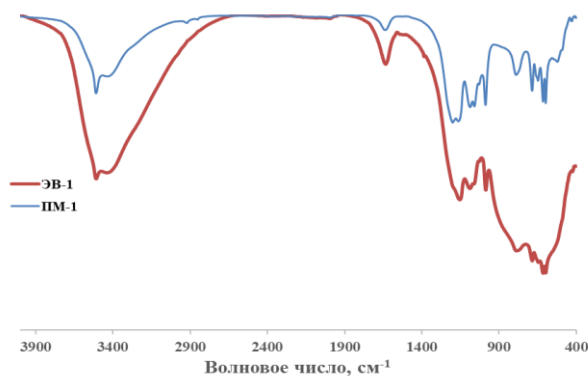


Рис. 1. Результаты ИК-спектроскопии

Дифрактограммы полученных образцов приведены на рисунке 2. В отличие от ИК-спектров, фазовый состав систем значительно отличается. Образец ЭВ-1 представлен фазой Al_2O_3 , по всей видимости ввиду низкой дисперсности других компонентов, и их невысокой концентрации относительно носителя. Фазовый состав образца ПМ-1 представлен более широким спектром фаз, с достаточной степенью кристалличности. Рефлексы в области $20\text{--}30^\circ$ представляют собой фазу NiO (00-101-0095), а набор рефлексов при $47, 52, 55$ и 57° относятся к оксидным молибденовым структурам (MoO_3) [3].

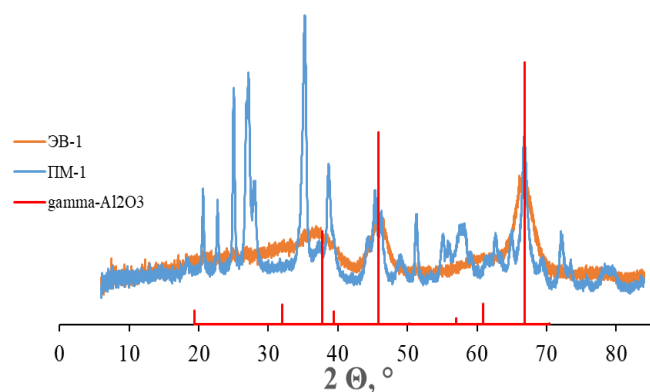


Рис. 2. Результаты рентгенофазового анализа

Заключение. Таким образом нами были синтезированы и исследованы Ni-Mo содержащие каталитические системы для процессов гидрооблагораживания тяжелого нефтяного сырья. По результатам рентгенофазового анализа можно заключить, что активные компоненты-предшественники активных фаз наиболее окристаллизованный при нанесении на промышленный носитель, однако их дисперсность выше при нанесении на электровзрывном образце.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИХН СО РАН, финансируемого Министерством науки и высшего образования Российской Федерации;

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Badoga S., Ganesan A., Dalai A.K., Chand S. Effect of synthesis technique on the activity of CoNiMo tri-metallic catalyst for hydrotreating of heavy gas oil // *Catalysis Today* – 2017. – Vol. 291. – P. 160.
2. Akimov A.S., Sviridenko N.N., Morozov M.A., Petrenko T.V., Zhuravkov S.P., Kazantsev S.O., Panin S.V. Processing of heavy residual feedstock on $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -catalytic systems obtained using polyoxomolybdate compounds // *IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering*. – 2019. – Vol. 597. – P. 012015.
3. Salomatina A.A., Nadeina K.A., Klimov O.V., Danilova I.G., Gerasimov E.Y., Prosvirin I.P., Pakharukova V.P., Chesalov Y.A., Noskov A.S. Influence of Ni/Mo Ratio on Structure Formation of Ni–Mo Complex Compounds in $\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ Catalysts for Selective Diene Hydrogenation // *Energy and Fuels*. – 2022. – Vol. 36., No. 24. – P. 15088-15099

УДК 543.3

**ОЦЕНКА ВЛИЯНИЯ ОКИСЛИТЕЛЬНОЙ ОБРАБОТКИ ВОДЫ НА ЭФФЕКТИВНОСТЬ
ЕЁ ОЧИСТКИ МЕТОДОМ ИОННОГО ОБМЕНА**

М.В. Загуменнова, Д.Н. Жукова

Научный руководитель: доцент, к.х.н., Л.Н. Скворцова

Национальный исследовательский Томский государственный университет,

Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, 634050

E-mail: Zagumarina01@mail.ru

**EVALUATION OF THE EFFECT OF OXIDATIVE WATER TREATMENT
ON THE EFFICIENCY OF WATER PURIFICATION BY ION EXCHANGE METHOD**

M.V. Zagumennova, D.N. Zhukova

Scientific Supervisor: Assoc. Prof., PhD., L.N. Skvortsova

Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin str., 36, 634050

E-mail: Zagumarina01@mail.ru

Abstract. *This work research effect pre-treatment water oxidizers (NaClO, H₂O₂) on the efficiency of water purification by ion exchange method. The characteristics of the dynamic exchange capacity of sulfocationite KU-2-8, Na⁺-f were determined by hardness salts at different concentrations of oxidizing agents: NaClO – (0.1-1.0) mg/l; H₂O₂ – (2-3) %. It was determined that an increase in the concentration of oxidants leads to a decrease in the exchange capacity, to a greater extent for NaClO.*

Введение. Качество воды актуально как в промышленной, так и бытовой сферах. Вода проходит различные стадии очистки перед отправкой потребителям, но часто перед её использованием требуется дополнительная доочистка. Так, для различных отраслей промышленности (электронная, атомная, пищевая и др.) требуется дополнительное «умягчение» воды, поскольку соли жёсткости отрицательно влияют на функционирование оборудования и на качестве выпускаемой продукции [1]. Большое количество солей жёсткости отрицательно сказывается и на здоровье человека.

Метод ионообменной хроматографии является эффективным методом очистки воды, так как не требует специальной пробоподготовки, прост в осуществлении, малозатратен, позволяет достигать высокой степени очистки в широком диапазоне концентраций. Кроме того, возможно многократное использование ионообменных смол после их регенерации. [2]

Цель исследования – оценка влияния окислителей, используемых для обеззараживания воды, на эффективность «умягчения» воды методом ионного обмена.

Для достижения цели были решены следующие задачи:

- 1) Сравнение динамической обменной емкости (ДООЕ) и полной динамической обменной емкости (ПДООЕ) сульфокатионита в процессе очистки воды от солей жёсткости (Ca²⁺, Mg²⁺) в присутствии и с различными добавками окислителей (NaClO, H₂O₂).
- 2) Сравнительная оценка эффективности процесса регенерации ионообменника раствором NaCl различной концентрации.

Экспериментальная часть. В работе исследовали сульфокатионит типа КУ-2-8, Na⁺-ф, синтезированный в ООО ПО «ТОКЕМ» (г. Кемерово). В качестве окислителей выбраны растворы гипохлорита натрия (NaClO) и пероксида водорода (H₂O₂), которые во многих регионах России используют для обеззараживания воды от вредоносных бактерий и микроорганизмов, поскольку являются эффективными и недорогими способами её дезинфекции [3]. Концентрацию NaClO варьировали в интервале (0,1–1) мг/дм³, H₂O₂ – в интервале (0,5–3) %.

Для оценки эффективности процесса «умягчения» воды методом ионного обмена в присутствии окислителей определяли рабочую или динамическую обменную ёмкость и полную динамическую обменную ёмкость сульфокатионита по солям Ca²⁺ и Mg²⁺. Определение ДОЕ и ПДОЕ проводили по методике ГОСТ 20255.2-89 [4], масштабируя её под лабораторные условия. В качестве объекта очистки использовали водопроводную воду в отсутствие и с добавками окислителей.

Регенерацию ионообменника после насыщения солями жёсткости проводили растворами NaCl различной концентрации (3, 5, 10) %.

Методика эксперимента. Навеску набухшего катионита 1,0000 г помещали в стаканчик с водой для последующего заполнения ионообменной колонки. С помощью стеклянной палочки из колонки удаляли пузырьки воздуха. Затем через колонку непрерывно фильтровали водопроводную воду с постоянной скоростью, используя перистальтический насос. Фильтрат собирали в мерные колбы ёмкостью 25 см³ и методом комплексонометрии в присутствии аммиачного буферного раствора (рН 9) и индикатора эриохромового чёрного Т определяли общую жёсткость воды в каждой порции. Фильтрацию через ионообменную колонку прекращали, когда жёсткость воды в фильтрате и в исходной воде выравнивалась. По полученным данным строили выходные кривые в координатах $c(\text{Ca}^{2+}+\text{Mg}^{2+})$ от объёма пропущенной воды (V), находили объёмы «проскока» (V_{пр.}) и насыщения (V_{нас.}) и рассчитывали ДОЕ и ПДОЕ по формулам:

$$\text{ДОЕ} = \frac{V_{\text{пр.}} \cdot C \cdot 1000}{V_{\text{н}}}, \quad (1)$$

где V_{пр.} – объём «проскока» в фильтрат солей жёсткости, мл;

V_н – объём набухшего ионита в колонке, мл.

$$\text{ПДОЕ} = \frac{(V_{\text{нас.}} \cdot C - \sum V_{\text{п.}} \cdot C_{\text{п}}) 1000}{V_{\text{н}}}, \quad (2)$$

где C – концентрация в воде солей жёсткости, моль-экв/л;

C_п – концентрация солей жёсткости в порции фильтрата, моль-экв/л;

V_п – объём порции фильтрата, мл;

V_н – объём набухшего ионита в колонке, мл.

Результаты. На рисунках А и Б приведены выходные кривые ионов жёсткости (Ca²⁺+Mg²⁺), полученные на колонке с сульфокатионитом при пропуске исходной воды и воды с различными добавками окислителей (NaClO и H₂O₂). По формулам (1) и (2) были рассчитаны значения ДОЕ и ПДОЕ катионита для всех экспериментов. Для водопроводной воды в отсутствие окислителей ДОЕ и ПДОЕ по солям жёсткости составили 3,23 и 5,33 ммоль/г соответственно. Было обнаружено, что добавки NaClO приводят к уменьшению жёсткости воды, причём с увеличением добавки окислителя жёсткость воды уменьшалась в большей степени. Поэтому насыщение колонки наблюдалось при фильтрации гораздо большего объёма воды (рис. А). Установлено, что увеличение концентрации NaClO в воде приводит к

снижению как ДОЕ (от 3,23 до 0,73 ммоль-экв/г), так и ПДОЕ (от 5,32 до 3,16 ммоль-экв/г), почти в 2 раза. Добавки H_2O_2 также приводят к уменьшению обменной ёмкости (ДОЕ и ПДОЕ) катионита (рис. Б), но снижение происходит значительно меньше (ДОЕ от 3,23 до 2,31; ПДОЕ от 5,33 до 5,24 ммоль-экв/г). Причём, при использовании колонки для «умягчения» воды после её регенерации в трёх повторных циклах ДОЕ и ПДОЕ практически не изменялось.

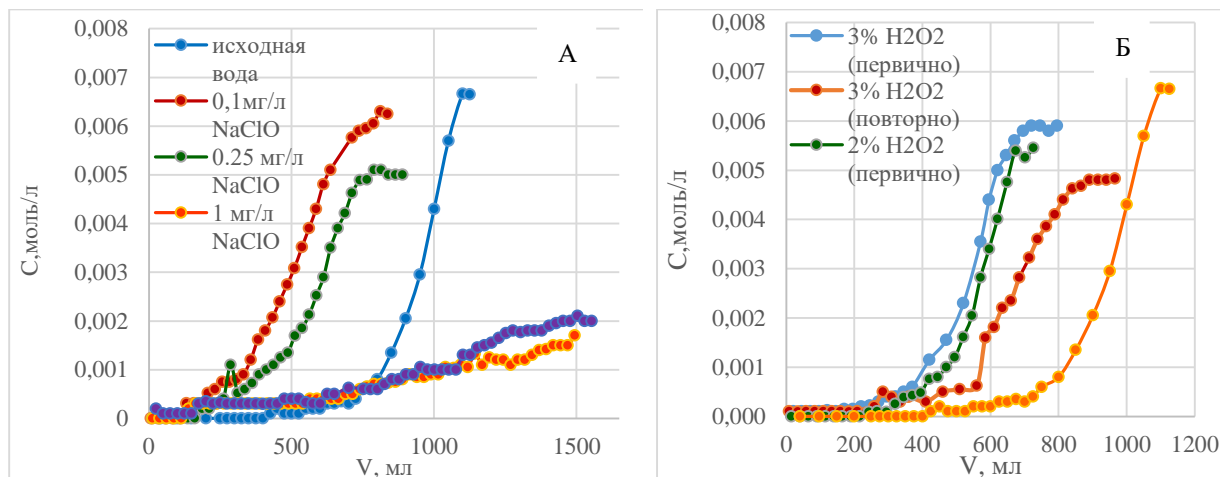


Рис.1. Выходные кривые исходной водопроводной воды и с различными добавками окислителей:

А – $NaClO$; Б – H_2O_2

Исследована возможность регенерации ионообменной колонки после её насыщения солями жёсткости растворами $NaCl$ различной концентрации (3, 5, 10) %. Показано, что эффективность регенерации слабо зависит от концентрации регенеранта в исследуемом интервале. Однако следует отметить, что наиболее эффективным регенерантом является 10 % $NaCl$.

Заключение. В результате проведённых исследований установлено, что присутствие в воде окислителей ($NaClO$, H_2O_2) уменьшает обменную ёмкость (ДОЕ, ПДОЕ) сульфокатионита КУ-2-8, Na^+ -ф. по ионам жёсткости воды ($Ca^{2+}+Mg^{2+}$). Больше влияние на обменную способность оказывает $NaClO$: увеличение концентрации окислителя от 0,1 до 1 мг/л приводит к уменьшению ДОЕ и ПДОЕ почти в 2 раза. Растворы (3-10) % $NaCl$ являются эффективными регенерантами сульфокатионита после насыщения солями жёсткости.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Рябчиков Б.Е. Современные методы подготовки воды для промышленного и бытового использования. – М.: ДеЛи принт, 2004. – 328 с.
2. Сомов М.А., Журба М.Г. Водоснабжение. Улучшение качества воды: Учебник для вузов. Т.2. – М.: АСВ, 2008. – 544 с.
3. Лазарева Т.П., Макачук Г.В. Методы обеззараживания воды. Достоинства и недостатки // Актуальные проблемы военно-научных исследований. – 2020 – № 7. – С. 471–476.
4. ГОСТ 20255.2-89. Методы определения динамической обменной емкости.

УДК 632.911.2

ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ ХВОЙНЫХ ЭКСТРАКТОВ НА РОСТ, РАЗВИТИЕ И НАЛИЧИЕ ВОЗБУДИТЕЛЕЙ ВИРУСНЫХ ЗАБОЛЕВАНИЙ В РАСТЕНИЯХ КАРТОФЕЛЯ В УСЛОВИЯХ IN VITRO

А.М. Захаркина¹, Е.В. Хаксар², А.Е. Мудрикова¹

Научные руководители: доцент, д.ф.-м.н. И.А. Курзина¹, к.б.н., М.С. Романова²

¹Национальный исследовательский Томский государственный университет,

Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634045

²Сибирский научно-исследовательский институт сельского хозяйства и торфа – филиал Сибирского федерального научного центра агробиотехнологий Российской академии наук

Россия, г. Томск, ул. Гагарина, 3, 634050

E-mail: alex.zakharkiva@gmail.com

THE EFFECT OF PINE EXTRACTS ON GROWTH, DEVELOPMENT AND PRESENCE OF VIRAL PATHOGENS IN POTATO PLANTS IN VITRO

A.M. Zakharkiva¹, E.V. Khaksar², A.E. Mudrikova¹

Scientific Supervisors: Assoc. Prof., Dr., I.A. Kurzina¹, Ph.D., M.S. Romanova²

¹Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634045

²Siberian Federal Scientific Centre of Agro-BioTechnologies of the Russian Academy of Sciences, Siberian Research Institute of Agriculture and Peat, Russia, Tomsk, Gagarina str., 3, 634050

E-mail: alex.zakharkiva@gmail.com

Abstract. *In the present work the influence of coniferous extracts on growth and development of potato plants have been studied. The influence of extracts on the presence of viral pathogens was evaluated. The tops of sprouts from the eyes of tubers of potato variety Tuleevsky were used as initial explants. The duration of the experiment was 28 days, during which the parameters characterizing the development of plants: height, time of roots appearance and their presence, number of internodes, number of leaves were measured. After, potato microplants were analyzed by PCR-RV method to determination of the viral load.*

Введение. По количественному содержанию и качественному составу терпеноидных соединений хвойные породы деревьев (сосна, ель, пихта, кедр, лиственница) многократно превосходят другие виды лекарственных растений, широко распространенных в растительном мире. Терпеноиды с успехом используются как в виде индивидуальных соединений, так и в сложных смесях этих веществ – эфирах масел и смол (бальзамов). Терпеноиды хвойных пород деревьев чаще всего входят в состав комплексных препаратов в качестве как основных действующих веществ, так и сопутствующих соединений, усиливающих фармакологическую активность других составляющих. Известно, что терпены отвечают за запахи растений и за их аттрактивные и репеллентные свойства, за стабилизацию клеточных мембран млекопитающих, за фунгицидную и противомикробную защиту некоторых культур [1].

Глубокий интерес вызывает применение терпеноидов в сельском хозяйстве и лесохимии. С 1986 года советскими химиками было начато изучение терпеноидов пихты сибирской (*Abies sibirica*

Ledeb.) и способов их выделения [2]. Созданные на данный момент препараты являются сильными биостимуляторами природного происхождения и оказывают положительное воздействие на состояние пигментного комплекса и процессы роста растений, следовательно, оказывают влияние на устойчивость растительных организмов к неблагоприятным факторам окружающей среды. В настоящий момент существует мало исследований по разработке средств защиты сельскохозяйственных растений, обладающих фунгицидными и стимулирующими рост свойствами из пихты. Установлено, что терпеноидные извлечения, содержащие сумму или комплекс различных по структуре и фармакологической активности соединений, действуют сильнее и эффективнее, чем индивидуально выделенное вещество. Поэтому наиболее часто в лечебных целях в составе комплексных препаратов используется природный набор терпеноидов [3]. Простота технологии производства суммы тритерпеновых кислот, обладающих высокой биологической активностью, стимулирует разработку различных способов их получения.

Экспериментальная часть. Для проведения исследований был взят хвойный комплекс СилАгро, который является продуктом органической экстракции пихтовой зелени (хвои) с помощью полярных растворителей. Экстракт богат биологическими активными веществами, в том числе растительными полифенолами и их гликозидированными формами. В опытном варианте хвойный комплекс добавлялся в питательную среду по прописи Мурасиге-Скуга в количестве 0,3 г на 1 л.

В первой части работы зараженные клубни картофеля (*Solanum tuberosum* L.) сорта Тулеевский проращивали для получения ростков размером 2–3 см. Для этого их помещали на стеллажи в темном месте, при температуре 18–22 °С и относительной влажности воздуха в пределах 75 %. Затем с каждого заранее пронумерованного клубня картофеля брали по 2 ростка размером 0,5–1 см и стерилизовали в растворе белизны в течение 10 минут, с последующей трехкратной промывкой стерильной водой.

Простерилизованные экспланты помещали в стерильную чашку Петри, подсушивали и стерильным пинцетом переносили на поверхность питательных сред. Пробирку закрывали пробкой над пламенем горелки и ставили в штатив. После заполнения штатив с пробирками закрывали целлофановым колпаком для предупреждения подсыхания среды, подписывали и ставили в световой стеллаж. Культивирование эксплантов в пробирках проводили в течение 28 суток с фотопериодом 16/8 часов свет/темнота, с использованием люминесцентных ламп OSRAM холодного дневного света, мощностью 36 W, освещенностью секции 5 тыс. люкс.

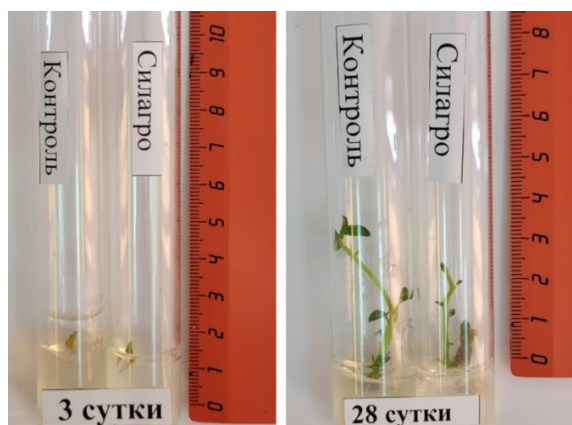


Рис. 1. Микрорастения картофеля сорта Тулеевский на 3 и 28 сутки выращивания

В течение опыта (3, 7, 14, 21, 28 дни) измеряли показатели, характеризующие развитие растений: высота, время появления корней и их наличие, количество междоузлий, количество листьев. Появление корней определяли визуально через определённые промежутки времени. Высоту измеряли мерной линейкой от основания растения до верхней точки роста. Количество листьев/междоузлий определяли путем пересчета их на одном пробирочном растении. Во второй части исследования выросшие на питательной среде с хвойным комплексом СилАгро 28-дневные микрорастения картофеля отправляли на ПЦР-РВ диагностику для определения вирусной нагрузки.

Статистическую обработку данных выполняли с помощью Statistica 10, для сравнения вариантов использовали непараметрический критерий Манна-Уитни.

Результаты. В таблице 1 представлены данные о влиянии хвойного экстракта СилАгро на ростовые показатели микрорастений картофеля сорта Тулеевский.

Таблица 1

Влияние хвойного экстракта на ростовые показатели микрорастений картофеля сорта Тулеевский

Показатель	Вариант опыта	Сутки				
		3	7	14	21	28
Высота растений, см	1 (контроль)	0,95±0,42	1,13±0,19	1,69±0,22	2,33±0,30	3,32±0,42
	2 (СилАгро)	0,51±0,07	0,97±0,17	1,48±0,29	1,86±0,31	2,45±0,35
Число междоузлий, шт.	1 (контроль)	0,90±0,15	1,50±0,22	2,47±0,25	3,0±0,26	3,87±0,30
	2 (СилАгро)	0,87±0,11	1,40±0,19	2,13±0,25	2,77±0,26	3,40±0,33
Число листьев, шт.	1 (контроль)	1,47±0,26	2,37±0,35	4,07±0,40	4,93±0,42	6,0±0,43
	2 (СилАгро)	1,33±0,22	2,60±0,30	3,70±0,31	4,43±0,37	5,43±0,45
Число растений с появившимися корнями, шт.	1 (контроль)	39	45	45	45	45
	2 (СилАгро)	33	37	45	45	45

Как видно из таблицы, статистически значимых отличий между опытным и контрольным вариантами выявлено не было.

В результате проведенного с помощью метода ПЦР-РВ анализа на наличие в растительном материале вирусов X, Y, S, A, M и L, а также вироида, было обнаружено наличие вирусов X и Y в микрорастениях картофеля сорта Тулеевский. Изучаемый препарат не повлиял на содержание в растениях картофеля вирусов X и Y.

Заключение. Проведенный анализ показал, что изучаемый препарат не повлиял на ростовые показатели растений картофеля и содержание в них вирусов X и Y.

Работа выполнена в рамках реализации Соглашения о предоставлении гранта №075-15-2022-1152 от 07.07.2022 г. по теме «Создание передовой инженерной школы «Агробиотек».

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. De Carvalho C. C. R., da Fonseca M. M. R. Biotransformation of terpenes // Biotechnology advances. – 2006. – Vol. 24., No. 2. – P. 134-142.
2. Gill B. S. et al. Triterpenes in cancer: significance and their influence // Molecular biology reports – 2016. – Vol. 43., No. 9. – P. 881-896.
3. Майо П.Д. Терпеноиды / Пер. с англ. А.В. Семеновского и В.А. Смита; Под ред. В.Ф. Кучерова. – Москва : Изд-во иностр. лит., 1963. – 494 с.; 22см.

УДК 632.911.2

GROWTH-STIMULATING EFFECT OF SIBERIAN FIR EXTRACTS ON WHEAT 'LICAMERO' SEEDS

A.M. Zakharkiva¹, D.A. Saveleva², L.G. Makarova³

Scientific Supervisors: Assoc. Prof., Dr., I.A. Kurzina¹, PhD., M.S. Romanova²

¹Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin str., 36, 634050

²Siberian Research Institute of Agriculture and Peat, Russia, Tomsk, Gagarina str., 3, 634050

³Tomsk Agricultural Institute, Russia, Tomsk, sk, Karl Marx str., 19, 634050,

E-mail: alex.zakharkiva@gmail.com

**РОСТОСТИМУЛИРУЮЩЕЕ ВЛИЯНИЕ ХВОЙНЫХ ЭКСТРАКТОВ ПИХТЫ НА СЕМЕНА
ПШЕНИЦЫ СОРТА ЛИКАМЕРО**

А.М. Захаркива¹, Д.А. Савельева², Л.Г. Макарова³

Научные руководители: доцент, д.ф.-м.н., И.А. Курзина¹, к.б.н., М.С. Романова²

¹Национальный исследовательский Томский государственный университет,

Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, 634050

²Сибирский научно-исследовательский институт сельского хозяйства и торфа,

Россия, г. Томск, ул. Гагарина, 3, 634050

³Томский сельскохозяйственный институт,

Россия, г. Томск, ул. Карла Маркса, 19, 634050,

E-mail: alex.zakharkiva@gmail.com

***Аннотация.** В работе изучено влияние комплекса биологически активных веществ, полученных из древесной зелени пихты (хвойные экстракты, разработка ООО «Солагифт», г. Томск), на морфометрические показатели проростков пшеницы сорта Ликамеро. Показано, что ряд изучаемых препаратов оказывает ростостимулирующее воздействие, которое выражается в увеличении количества корней, их средней и суммарной длины, а также массы корней и ростков пшеницы.*

Introduction. Coniferous tree species (pine, spruce, fir, etc) are many times superior to the other types of medicinal plants widely distributed in the plant world by the quantitative content and qualitative composition of terpenoid compounds. Conifers, including *Abies sibirica* Ledeb (Siberian fir), are widely known as a large reservoir of biologically active substances [1]. Coniferous extracts are widely used in medicine and agriculture due to their fungicidal, bactericidal and growth-stimulating properties.

Triterpenic acids (TAs) extracted from the fir are the complex mixture of pairs of geometric isomers with a modified lanostane carbon skeleton and its derivatives. Literature data confirm that triterpenic acids can be isolated by a compact group from the acidic part of the fir extract. It is established that terpenoid extracts containing a sum or a complex of compounds different in structure and pharmacological activity demonstrate a stronger effect than an individually isolated substance. Therefore, the natural set of terpenoids is most often used for therapeutic purposes as a part of complex products [2].

The use of terpenoids in agriculture and wood chemistry causes a deep interest. Since 1986, Soviet chemists have begun to study Siberian fir (*Abies sibirica* L.) terpenoids and the methods of their extraction. The

extracts had a positive effect on the growth of various crops, such as cereals. Subsequently, a number of patents were issued on the methods of isolating biologically active sum of terpenic acids. Such fir extracts contained a mixture of different compounds. The terpenoids, namely diterpenic acids and triterpenic acids, are the object of the greatest interest due to the fact that the main stimulating activity is attributed to TAs [3].

The present work is aimed at exploring the effect of coniferous extracts on the development of wheat plants under the laboratory conditions.

Research methods. The effect of coniferous extracts on morphometric parameters of wheat seedlings was studied in 4 replications and 3 repeatings. The objects of the study were coniferous extracts. Test object was wheat variety "Licamero". Coniferous extracts were compared with each other, as well as with "Biosil" (produced by "Euro-Semena" LLC, Moscow). The control was distilled water.

The raw material for obtaining the products containing TAs was acids obtained from the organic extract of fir wood greens. A mixture of nephrase and butanol was used as an extraction agent to isolate the triterpenic acids contained in the fir greens.

The examined products are the natural mixture of the sum of diterpenic and triterpenic acids of Siberian fir wood greens. Also they included the accompanying substances similar in chemical properties. The studied products have a pH in the range of 8-10 and moisture content from 30 % to 75 %, differ in the concentration of the main bioactive substances and the ratio between the target and associated components.

Treatment of seeds was carried out with products №1, №2, №3, №4 and №5, produced by "Solagift" LLC, in concentrations from 90 g to 180 g of product per 1 ton of grain. The control experiments were conducted with the 'Biosil' product and with distilled water.

Seeds were treated in a way that the amount of the product received per 1 g of seeds in the experiment under the laboratory conditions corresponded to the amount of the product received per 1 g of seeds during field tests. For the calculations, the characteristics of seed treatment mode of PS-10 dressing machine have been taken. The treatment was performed as follows: 1 ml of the working solution was sprayed on 83.3 g of wheat in a container, then the grains were stirred for 1 minute with a plastic stirrer. After, 50 grains were selected and placed in Petri dishes on filter paper pre-moistened with distilled water. Throughout the experiment, the humidity of the filter paper was monitored and the same amount of water was added to all dishes as needed. The cups were kept in the dark at 20 °C.

After seven days, sprout length, number of roots, average root length and total root length in ImageJ software were counted. General appearance and parts of plants prepared for measurement are shown in Figures 1 and 2.

Roots and sprouts were separated from the grain and dried separately, after their weight in air-dry state was determined. Statistical data processing was performed using "Statistica 10" software. Mann-Whitney nonparametric test was used to compare the variants.

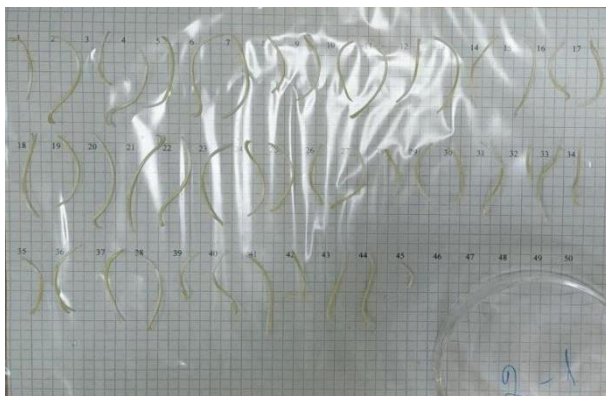


Fig. 1. Wheat seedlings prepared for processing in ImageJ software



Fig. 2. Roots of wheat seedlings prepared for processing in ImageJ software

Results. Compared to the pure control, product №1 led to increasing in seedling sprout length by 4 %. Compared to the variant with "Biosil", an increase in average root length by 6% and total root length by 7 % was also observed. The effect of product №2 resulted in increasing of the average root length by 12 % and total root length by 14 % in the experimental variant relative to the variant with "Biosil". Product №3 caused an increase in wheat sprout length relative to the pure control by 6%. There was an increase in average root length by 11 % and total root length by 12 % in this variant compared to the variant with "Biosil". After using product №4 to treat wheat seeds, the number of roots increased by 6 %, average root length by 7 % and total root length by 12 % in this experimental variant compared to the variant with "Biosil". The use of the product №5 resulted in an increase of wheat sprout length by 4% compared to the pure control. This preparation also caused an increase in average root length by 13 % and total root length by 11 % compared to the variant with "Biosil". All differences are statistically significant.

Conclusion. It was found that using of the present products containing triterpenic acids has a positive effect on the sprout length and weight and on the average root length.

The work was supported by the Federal project "Schools of Advanced Engineering Studies".

REFERENCES

1. Keeling, C.I., Bohlmann, J. (2006) Diterpene resin acids in conifers. *Phytochemistry*. no. 67, pp. 2415–2423.
2. Mayo, P. (1959) The Higher Terpenoids. *The Chemistry of Natural Products*. Interscience Publishers, p. 239.
3. Raldugin, V.A. (2004) Triterpenoids of fir and highly effective plant growth regulator based on them. *Russian Journal of General Chemistry*, no. 3, p. 84.

УДК 544.7

РАЗРАБОТКА СПОСОБА ПЕРЕРАБОТКИ ДИАТОМИТА ДЛЯ СИНТЕЗА СОРБЕНТОВА.В. Зубков

Научный руководитель: к.х.н. Г.В. Мамонтов

Национальный исследовательский Томский государственный университет,

Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, 634050

E-mail: zubkov@data.tsu.ru**DEVELOPMENT OF DIATOMITE PROCESSING METHOD FOR THE SYNTHESIS OF SORBENTS**A.V. Zubkov

Scientific Supervisor: Ph.D., G.V. Mamontov

Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin str., 36, 634050

E-mail: zubkov@data.tsu.ru

Abstract. *In the present study, the diatomite processing method for the sorbents synthesis has been developed. Mostly imported diatomite is used for filtration, and in the face of sanctions pressure and disruption of logistics, diatomite, which is necessary for filtering water, oils and drinks, has become unavailable to Russian industrialists. The innovation of developed is a method of two-stage heat treatment of diatomite for its regeneration under changing conditions, temperature, atmosphere, and processing time. The study of diatomite samples was carried out by the method of synchronous thermal analysis (STA) and the structure of diatomite was characterized by low-temperature nitrogen adsorption ($-196\text{ }^{\circ}\text{C}$) and X-ray diffraction analysis (XRD). The developed method eliminates the high-temperature process, which eliminates the special requirements for industries operating at temperatures above $500\text{ }^{\circ}\text{C}$.*

Введение. Диатомит – рыхлая землистая или слабосцементированная, пористая и легкая осадочная горная порода, образованная в основном обломками панцирей (скелетов) диатомовых водорослей – диатомей и радиолярий. Основная часть кремнеземистого панциря (скелета) – гидраты кремнезема различной степени $m\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. В настоящее время диатомит находит широкое применение в различных отраслях производства. Основная сфера применения – фильтрация воды, масел и напитков, что составляет от ~48 % внутреннего рынка России, также диатомит используется в качестве адсорбента, наполнителя, добавки в цемент, и для других отраслей [1].

Высокое содержание SiO_2 в диатомите (80-98 % мас.) и развитая пористая структура является основой для получения на его основе материалов для сорбции. Сегодня добыча и переработка диатомита в России незначительны, несмотря на широкое использование диатомита в качестве сорбента для фильтрации пива, вин, подсолнечного масла, в строительстве, сельском хозяйстве и других областях. Сегодня используемый обработанный диатомит и функциональные материалы на его основе преимущественно импортные. Россия является лидером по залежам диатомитовой породы, самое большое работающее месторождение находится на территории Ульяновской области. Диатомит перед использованием очищают от остатков органических веществ и прокаливают, что включает энергетические затраты. При использовании диатомита для фильтрации в пищевой промышленности

выделяют две основных проблемы - ограниченность ресурсов качественного диатомита и утилизация отработанного диатомита, которая требует значительных расходов. Отработанный диатомит является отходом производства пива и относится к 5-му классу опасности. Перед утилизацией диатомита обезвоживают и прессуют, затем транспортируют к месту захоронения. Такой процесс для отработанного диатомита является обязательным. До подготовки в состав отработанного диатомита входит значительное содержание органических соединений с азотом, что может образовать в дальнейшем накопление нитратов в почве и в воде [2]. Таким образом, предпосылками для выполнения исследования являются высокая востребованность диатомита на отечественном рынке, наличие больших и дорогостоящих проблем с утилизацией отходов при фильтрации в пищевой промышленности.

Целью настоящего исследования является разработка способа регенерации диатомита для повторного использования в качестве сорбента для пищевой промышленности или других областей применения.

Экспериментальная часть. Диатомит после сорбции пивной продукции подвергли двум видам термической обработки: сушке при 120 °С в токе воздуха в течение ~15 часов, и прокалке в воздухе при 500 °С в течение 4 часов. Исследование пористой структуры исходного диатомита и использованного диатомита после сушки 120 °С и прокалки 500 °С проведено на сорбционном анализаторе 3Flex (Micromeritics, USA). Дегазацию образцов перед измерением проводили при 120 °С и давлении ~100 mtorr в течение 2 часов. Исследования фазового состава проводилось методом рентгенофазового анализа (РФА). Проведено исследование методом синхронного термического анализа (СТА) исходного диатомита и использованного диатомита после сушки при 120 °С на приборе STA 449 F1 Jupiter, сопряжённом с газовым масс-спектрометром QMS 403 Aeolos (NETZSCH-Geraetebau GmbH, Germany).

Результаты. На рис. 1 представлены изотермы адсорбции-десорбции и распределения пор по размерам (рис. 1) исходного диатомита и диатомита после сорбции, просушенного при 120 °С и прокаленного при 500 °С. Установлено, что исходный диатомит представлял собой практически непористый материал с малой удельной поверхностью – 3,8 м²/г (табл. 1). Для образцов диатомита после сорбции и сушки при 120 °С и прокалки при 500 °С наблюдается увеличение удельной поверхности (до 42,9 и 84,7 м²/г) и объема пор (до 0,14 и 0,22 см³/г). Значительное увеличение удельной поверхности диатомита и появление пор размером 5-25 нм может быть связано с попаданием в диатомит силикагеля, если он используется при фильтрации пива в качестве со-сорбента.

По данным синхронного термического анализа (СТА), при нагревании образца в воздухе до 550 °С происходит потеря 0,9% массы образца, обусловленная удалением с поверхности физически адсорбированной воды (эндотермические эффекты при 42 и 69 °С). При нагревании диатомита после сорбции, просушенного при 120 °С, наблюдается падение массы во всем интервале температур (общая потеря массы 10,61%), обусловленное потерей воды и горением органических компонентов. Основное горение органической составляющей происходит в области 250-440 °С, однако в области 440-550 °С в результате горения образец теряет дополнительно 2,45 % массы.

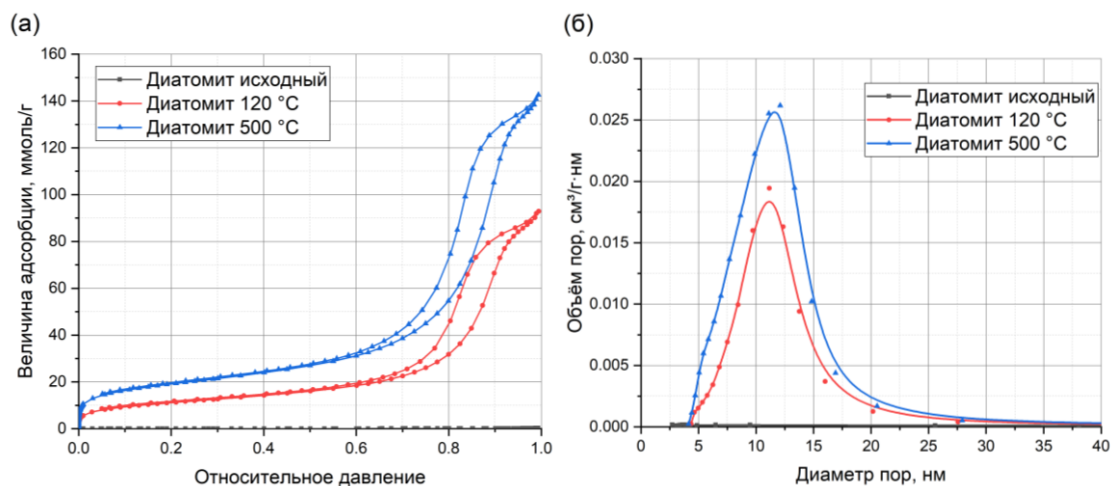


Рис. 1. Изотермы адсорбции-десорбции азота (а) и соответствующие распределения пор по размерам (б) для исходного диатомита и использованного диатомита после сушки при 120 °С и прокалки при 500 °С

Таблица 1

Текстурные характеристики образцов диатомита

№	Образец	$S_{уд}$, м ² /г	$V_{пор}$, см ³ /г
1	Исходный диатомит	3,8	0,01
2	После сорбции, сушка 120 °С	42,9	0,14
3	После сорбции, прокалка 500 °С	84,7	0,22

Заключение. Таким образом, разработан способ регенерации диатомита для повторного использования. Установлено, что исходный диатомит представлял собой практически непористый материал с малой удельной поверхностью – 3,8 м²/г. При нагревании диатомита после сорбции, просушенного при 120 °С, наблюдается падение массы во всем интервале температур (общая потеря массы 10,61%) и свидетельствует о полном выгорании органических отходов при 450-500 °С. Разрабатываемый способ позволяет исключить траты на поставки импортного диатомита (примерно 650 долларов/тонна) за счёт регенерации отработанного диатомита и также оптимизация условий регенерации позволит получить более качественный продукт с сохранением исходной структуры.

Работы выполнены при поддержке программы фонда содействия инновациям УМНИК.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Reka A.A., Pavlovski B., Ademi E., Jashari E., Boev B., Boev I., Makreski P. Effect of thermal treatment of trepel at temperature range 800-1200 C // Open Chemistry. – 2019. – Vol. 17. – No. 1. – P. 1235-1243.
2. Ващенко В. В., Руденко Е. Ю. Возможности использования отработанного кизельгура пивоваренного производства // Известия высших учебных заведений. Пищевая технология. – 2018. – №. 1. – С. 15-18.

УДК 544.558

**СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ, ПОЛУЧЕННЫХ
ИЗ ПЛАЗМЫ ПОЛОЖИТЕЛЬНОГО СТОЛБА ТЛЕЮЩЕГО РАЗРЯДА В ПОТОКЕ АРГОНА**

Д.А. Зуза¹, В.О. Нехорошев¹

Научный руководитель: доцент, д.ф.-м.н. И.А. Курзина²

¹Институт Сильноточной Электроники СО РАН,
Россия, г. Томск, пр. Академический, 2/3, 634055

²Национальный исследовательский Томский государственный университет,
Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, 634050

E-mail: zzdnl@yandex.ru

**SYNTHESIS AND INVESTIGATION OF ORGANOSILICON COATINGS OBTAINED
FROM POSITIVE COLUMN OF GLOW DISCHARGE IN AN ARGON FLOW**

D.A. Zuzha¹, V.O. Nekhoroshev¹

Scientific Supervisor: Assoc. Prof., Dr., I.A. Kurzina²

¹Institute of High Current Electronics SB RAS, Russia, Tomsk, Akademicheskyy ave., 2/3, 634055

²Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin str., 36, 634050

E-mail: zzdnl@yandex.ru

***Abstract.** The results of experiments on remote plasma-chemical deposition of organosilicon polymer coatings are discussed. The activation processes of hexamethyldisiloxane molecules occur in the positive column region. The main operating modes of the plasma-chemical system were found and the chemical structure of polymer coatings was investigated.*

Введение. Плазменно-химическое осаждение из газовой фазы является методом синтеза покрытий, позволяющим получать разнообразные по своей природе и структуре как органические, так и неорганические материалы [1]. Одним из развивающихся направлений этого метода является осаждение полимерных покрытий с помощью плазмы газового разряда [2-5]. Особый интерес представляют кремнийорганические полимерные материалы, так как они имеют широкий спектр практических применений в качестве защитных покрытий [2], биоматериалов [3], мембран [4] и т.д.

Существует множество работ [2-5] посвященных полимеризации кремнийорганических покрытий с использованием ВЧ- или СВЧ-разрядов. Однако плазмохимическим системам с разрядами постоянного тока уделяется мало внимания, хотя такие системы представляют научный и практический интерес. Как известно, тлеющий разряд состоит из нескольких областей, значительно различающихся по физическим свойствам [6]. В основном выделяют две области – прикатодные слои и положительный столб. В настоящей работе исследуется осаждение полимерного кремнийорганического покрытия при активации гексаметилдисилоксана в положительном столбе разряда в потоке аргона.

Целью работы является выявление и характеристика основных режимов осаждения путем варьирования внешних параметров – тока разряда и концентрации мономера в смеси.

Экспериментальная часть. Эксперименты проводились на лабораторной установке, включающей вакуумную камеру объемом 70 Л, блок подачи газов, источник питания, блок электродиагностики, плазмохимический реактор и столик для крепления образцов. Поток газа и паров задавались с помощью расходомеров РРГ-10. Для поддержания разряда использовался источник питания постоянного тока, описанный в работе [7]. Для диагностики параметров разряда использовался осциллограф Tektronix TDS2014В. Плазмохимический реактор объемом 1 см³ представляет собой систему из двух коаксиально-расположенных полых электродов и Т-образной стеклянной трубки, образующей активный объем. Особенностью плазмохимической системы является использование тлеющего разряда постоянного тока, поддерживаемого в потоке аргона, что позволяет проводить осаждение в удаленном режиме, т.е. на объекты находящиеся вне области плазмы разряда.

Аргон подавался в плазмохимический реактор через полый катод, расход аргона составлял 230 мг/мин. В качестве мономера использовался гексаметилдисилоксан (ГМДСО), который подавался в активный объем плазмохимического реактора через боковой ввод стеклянной трубки непосредственно в область положительного столба. Средний ток разряда варьировался в диапазоне от 10 до 60 мА, расход ГМДСО варьировался в диапазоне от 1 до 10 мг/мин. В качестве подложек использовались медные и кремниевые пластины площадью 3 см². Подложки размещались в вакуумной камере на расстоянии 1.5 см от полого анода.

Была проведена серия экспериментов по осаждению полимерных покрытий при различных условиях активации гексаметилдисилоксана. Непосредственно после осаждения проводилось взвешивание полимерного покрытия с использованием полумикровесов Госметр ВЛ-120М. Химическое строение покрытий анализировалось методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии на приборе PHI VersaProbe II и методом инфракрасной спектроскопии на приборе Agilent Cary 630.

Результаты. Режимы работы плазмохимической системы характеризовались исходя из двух относительных параметров – удельной энергии и относительного массового коэффициента (ОМК). Удельная энергия [эВ/молекулу] отражает среднее количество энергии, затраченной на активацию молекулы мономера. Этот параметр рассчитывался исходя приращения напряженности поля в активном сегменте положительного столба после подачи в разряд в потоке аргона паров гексаметилдисилоксана при постоянстве разрядного тока. На основании полученных данных рассчитывалось приращение мощности, рассеиваемое на активацию потока молекул мономера. По оценкам удельная энергия принимала значения от 6 до 150 эВ/молекулу. ОМК отражает способность плазмохимической системы активировать молекулы мономера, осуществить массоперенос активированных частиц и реализовать процессы плазменной полимеризации на подложке. ОМК рассчитывался как отношение массы полимерного покрытия, образовавшегося на подложке, к массе мономера, поступившего в плазмохимический реактор. Было установлено, что величина ОМК составляет от 1 до 6 %. На рисунке 1 представлен вид экспериментально полученной зависимости ОМК от удельной энергии.

Из графика видно, что существует два участка кривой. На первом участке наблюдается линейный рост относительного массового коэффициента при постепенном увеличении удельной энергии до определенного максимума. Второй участок кривой характеризуется выходом на плато с практически постоянной величиной ОМК.

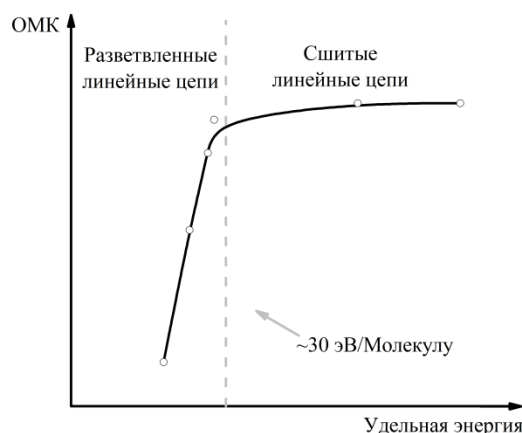


Рис. 1. Зависимость относительного массового коэффициента от удельной энергии

Анализ химического строения покрытий показал, что в случае относительно низких удельных энергий наблюдается образование разветвленных полиметилсилоксановых макромолекул. При относительно высоких удельных энергиях наблюдается образование полиметилсилоксановых макромолекул, в значительной степени сшитых посредством метиленовых мостиков. Причем степень сшивки кремнийорганического полимера растет с увеличением удельной энергии.

Заключение. Выявлены основные режимы работы плазмохимической системы на основе тлеющего разряда в потоке аргона при активации ГМДСО в области положительного столба. Показано, что регулируя средний ток разряда и концентрацию ГМДСО в смеси можно задавать удельную энергию и тем самым управлять как скоростью роста, так и химическим строением полимерного покрытия.

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (проект № FWRM-2021-0007).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Martin P.M. Handbook of Deposition Technologies for Films and Coatings. – Burlington: Elsevier, 2010. – 912 p.
2. Anagri A. Baitukha A., Bebiemme-Chouvy C., Lucas I.T., Pulpytel J., Mai Tran T.T., Tabiban S., Arefi-Khonsari F. Nanocomposite coatings based on graphene and siloxane polymers deposited by atmospheric pressure plasma. Application to corrosion protection of steel // Surface and Coatings Technology. – 2019. – Vol. 377. – P. 124928
3. de Freitas A.S.M. et al. Organosilicon films deposited in low-pressure plasma from hexamethyldisiloxane – A review // Vacuum. – 2021. – Vol. 194. – P. 110556.
4. Kleines L. et al. Structure and gas separation properties of ultra-smooth PE-CVD silicon organic coated composite membranes // Surface and Coatings Technology. – 2021. – Vol. 421. – P. 127338.
5. Hegemann D. et al. Plasma polymerization of hexamethyldisiloxane: Revisited // Plasma Process Polym. – 2021. – Vol.18. – No.2. – P. 2000176.
6. Райзер Ю.П. Физика газового разряда. – Долгопрудный: Интеллект, 2009. – 736 с.
7. Korolev Yu.D. et al. Power Supply for Generation of Low-Temperature Plasma Jets // Russian Physics Journal. – 2020. – Vol. 62. – No. 11. – P. 2052-2058.

УДК: 661.143

**СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ НАНОЛЮМИНОФОРОВ $GdF_3:Tb$
ДЛЯ РЕНТГЕНОФОТОДИНАМИЧЕСКОЙ ТЕРАПИИ ОНКОЛОГИЧЕСКИХ ЗАБОЛЕВАНИЙ**

П.Д. Зыкова

Научный руководитель: к.х.н. В.В. Бахметьев

Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет)

Россия, г. Санкт-Петербург, Московский пр-т., 26, 190013

E-mail: polly02z@yandex.ru

**SYNTHESIS AND INVESTIGATION OF THE PROPERTIES OF NANOSIZED PHOSPHORS
 $GdF_3:Tb$ FOR X-RAY PHOTODYNAMIC THERAPY OF ONCOLOGICAL DISEASES**

P.D. Zyкова

Scientific Supervisor: PhD., V.V. Bakhmetyev

Saint Petersburg State Institute of Technology, Russia, Saint Petersburg, Moskovsky ave., 26, 190013

E-mail: polly02z@yandex.ru

Abstract. *In the present study, we synthesized nanoluminophores $GdF_3:Tb$ for X-ray photodynamic therapy using a simple and economical wet chemical deposition method. The characteristics were compared using two analyses: the dependence of the brightness of the obtained samples on the concentration of terbium and the comparison of the intensity of the luminescence spectra. We have optimized the most successful molar concentration of nanoluminophore $GdF_3:Tb$ for further work.*

Введение. Нанолуминофор $GdF_3:Tb$ является перспективным рентгенолюминесцентным материалом для использования в рентгенофотодинамической терапии онкологических заболеваний (РФДТ) в составе препаратов совместно с фотосенсибилизатором «Бенгальский розовый». Бенгальский розовый клинически использовался для лечения нескольких видов рака и бактериальных инфекций. Его спектр поглощения идеально перекрывается с зеленой полосой излучения (545 нм) сцинтилляционных наночастиц, легированных Tb^{3+} (SCNP), с эффективной передачей энергии между SCNP и RB [1-4]. Поскольку яркость люминофоров сильно зависит от их химического и фазового состава, целью данной работы была оптимизация состава люминофора $GdF_3:Tb$.

Экспериментальная часть. Серия образцов $GdF_3:Tb$ с концентрацией тербия 1, 5, 10, 15, 20, 25, 30 % была синтезирована методом мокрого химического осаждения в водном растворе при комнатной температуре. Исходными веществами являлись хлориды гадолиния и тербия, водные растворы которых смешивались в необходимых пропорциях. В качестве осадителя использовался водный раствор фторида аммония, который добавляли по каплям при перемешивании. В результате образовывался осадок, который отделяли центрифугированием и трижды промывали дистиллированной водой, после чего синтезированный нанолуминофор диспергировали в воде с использованием ультразвука. Часть полученной суспензии высушивалась для проведения анализов. Яркость люминесценции образцов измерялась с помощью исследовательского радиометра IL1700 (International Light Technologies, Inc., США). Для измерения спектров использовался оптоволоконный спектрофлуориметр AvaSpec-3648

(Холдинг Avantes B.V., Нидерланды). Рентгенофазовый анализ проводился на рентгеновском дифрактометре Rigaku SmartLab 3 (Корпорация Rigaku, Япония).

Результаты. На рисунке 1 приведены рентгеновские дифрактограммы синтезированных образцов с концентрацией тербия 1 и 15 % мол. Видно, что положение пиков в них соответствует орторомбическому GdF_3 (карточка PDF 12-788). Пики имеют достаточно большую ширину. Это говорит о том, что синтезированные люминофоры имеют нанокристаллическую структуру. Все синтезированные образцы обладали люминесценцией. Люминофор $GdF_3:Tb$ с мольной концентрацией тербия 25 % имеет наилучшие показатели по сравнению с другими образцами. На зависимости яркости от концентрации активатора (рис. 2) отчетливо виден максимум, после которого яркость идет на спад. Также, если сравнить образцы по интенсивности спектров люминесценции, то люминофор $GdF_3:Tb$ (с 25 % Tb) аналогично будет иметь самую высокую интенсивность (рис. 3). Максимум в спектрах люминесценции всех синтезированных образцов имеет длину волны 543 нм, что хорошо совпадает с максимумом в спектре поглощения фотосенсибилизатора «Бенгальский розовый».

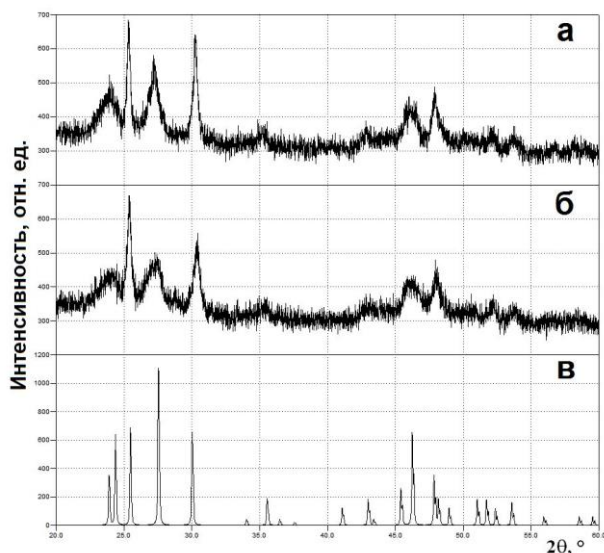


Рис. 1. Рентгеновские дифрактограммы синтезированных образцов:
а – 1 мол. % Tb, б – 15 мол. % Tb, в – орторомбический GdF_3 (карточка PDF 12-788)

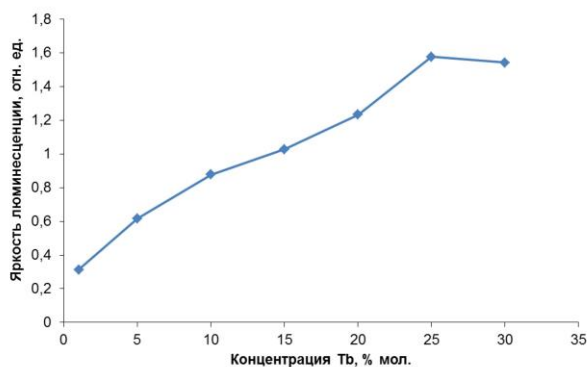


Рис. 2. Зависимость яркости полученных образцов от концентрации тербия

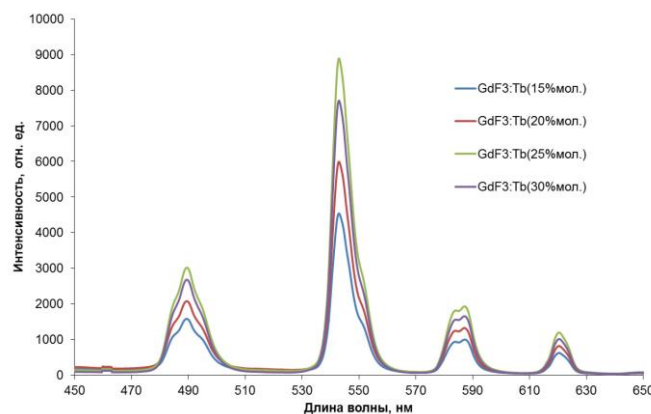


Рис. 3. Сравнение интенсивности спектров люминесценции полученных образцов

Заключение. В результате проведенных исследований был найден оптимальный состав люминофора, который является наиболее подходящим для проведения дальнейших работ, направленных на создание нанолюминофора для РФДТ. Полученные результаты показывают перспективность дальнейшей оптимизации люминофора $GdF_3:Tb$, возможный синтез его другими методами (например, гидротермальным методом), а также сравнение характеристик с люминофорами других составов, имеющих максимум люминесценции в данной области (например, $Gd_2O_3:Tb$) [5].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Elmenoufy A. H., Tang Y., Hu J., Xu H., Yang X. A novel deep photodynamic therapy modality combined with CT imaging established via X-ray stimulated silica-modified lanthanide scintillating nanoparticles. // *Chemical Communications*. – 2015. – Vol. 51. – P. 12247–12250.
2. Tang Y., Hu, J., Elmenoufy A.H., Yang X. Highly Efficient FRET System Capable of Deep Photodynamic Therapy Established on X-ray Excited Mesoporous $LaF_3:Tb$ Scintillating Nanoparticles. // *ACS Applied Materials & Interfaces*. – 2015. – Vol. 7., No.22. – P. 12261–12269.
3. Zhang W., Zhang X., Shen Y., Shi F., Song C., Liu T., Gao P., Lan B., Liu M., Wang S., et al. Ultra-high FRET efficiency $NaGdF_4:Tb^{3+}$ -Rose Bengal biocompatible nanocomposite for X-ray excited photodynamic therapy application. // *Biomaterials*. – 2018. – Vol. 184. – P. 31–40.
4. Maksimchuk P.O., Hubenko K.O., Bepalova I.I., Sorokin A.V., Borovoy I.A., Yefimova S.L. $LaF_3:Tb^{3+}$ -Bengal Rose nanocomplexes for X-ray activated ROS generation // *Journal of Molecular Liquids*. – 2021. – Vol. 330. – P. 115653.
5. Власенко А.Б., Бахметьев В.В., Няникова Г.Г. Исследование активности систем люминофор-фотосенсибилизатор для онкотераностики химическими и микробиологическими методами // *Известия СПбГТИ (ТУ)*. – 2022. – №62 (88). – С. 12-15.

544.723.212

**ИЗУЧЕНИЕ КИСЛОТНО-ОСНОВНЫХ СВОЙСТВ АЛЮМООКСИДНЫХ АДСОРБЕНТОВ
ИНДИКАТОРНЫМ МЕТОДОМ**

А.В. Иноземцева, М.П. Санду

Научный руководитель: к.х.н. Е.П. Мещеряков

Национальный исследовательский Томский государственный университет,

Россия, г. Томск, ул. Аркадия Иванова 49, 634028

E-mail: july7.98@mail.ru

**STUDYING THE ACID-BASE PROPERTIES OF ALUMINUM OXIDE ADSORBENTS BY THE
INDICATOR METHOD**

A.V. Inozemtceva, M.P. Sandu

Scientific Supervisor: PhD., E.P. Meshcheryakov

Tomsk State University, Russia, Tomsk, Arcadia Ivanova str., 49, 634028

E-mail: july7.98@mail.ru

***Abstract.** The aim of our work was to study the acid-base properties of alumina adsorbents using the indicator method. The adsorption distribution curves centers on the surface of the studied aluminum oxide samples showed that the distribution of active centers on the surface is nonmonotonic and inhomogeneous, which manifests itself in the discreteness and fairly clear differentiation of adsorption bands with maxima of different intensities corresponding to a certain pK_a value.*

Введение. Оксид алюминия (ОА) является широко используемым адсорбентом благодаря устойчивости к капельной влаге, высокой механической прочности и низкой температуре регенерации.

Увеличение динамической и статической емкости ОА возможно за счет химического модифицирования, которое способствует изменению структуры адсорбентов. Введение модификаторов увеличивает количество поверхностных центров, изменяет их концентрацию и силу по сравнению с исходным образцом, и влияет на кислотно-основные и адсорбционные свойства активного оксида алюминия. Индикаторный метод позволяет оценить относительную силу кислотно-основных центров, присутствующих на поверхности, и, определив концентрацию, получить распределение их по типу и силе.

Экспериментальная часть. В работе было исследовано семь образцов алюмооксидных адсорбентов: полученный с использованием продукта центробежной термической гидратации гиббсита образец – ОА, на основе продукта центробежной термической гидратации с модификацией катионами Na на стадии гидратации при синтезе образец ОА -1, синтезированные методом пропитки гранул образца ОА образцы с одинаковым мольным содержанием Na, K, Li: ОА-Li, ОА-Na, ОА-K,- а также промышленные образцы российского производства: (ООО "СКАТЗ") – ОА-2 и импортный (компания «AXENS») -ОА-3.

Для количественного анализа твердой поверхности на содержание кислотно-основных центров с дифференциацией их по типу и силе применяли индикаторный метод в спектрофотометрическом варианте [1]. В работе был использован набор цветowych индикаторов с pK_a , лежащим в диапазоне

-0,29-16,8. Также определяли и сравнивали значения статической и динамической емкостей по воде для каждого образца.

Результаты. Ввод катионов натрия или калия (табл. 1) методом пропитки гранул приводит к увеличению динамической емкости по воде и снижению статической, а лития - к снижению этих характеристик при одинаковом мольном содержании введенных катионов. При этом наблюдалось падение удельной поверхности по сравнению с модифицированным образцом. Образец ОА-3, модифицированный на стадии гидратации при синтезе, характеризуется самой высокой величиной динамической емкости среди всех изученных образцов, и достаточно большой величиной статической емкости. Из рисунка 2 видно, что образец ОА-1 обладает ярко выраженными пиками в области $pK_a = 7,3$ и $pK_a = 16,8$. Можно отметить, что для образца ОА концентрация центров в области $pK_a = 16,8$ была крайне низка. Промышленные образцы ОА-2 и ОА-3 в отличие от экспериментального образца ОА-1 имеют большую концентрацию центров в области $pK_a = 1,3; 5,0; 7,15; 8,8; 12,8$.

Таблица 1

Характеристики алюмооксидных сорбентов.

Образец	Содержание модифицирующего иона, мол%	$S_{уд}$, м ² /г	Динамическая емкость, г H ₂ O/100 см ³ адсорбента	Статическая емкость, г H ₂ O/100 г адсорбента
ОА	0,057 (Na) 0,026 (K)	240	3,4	15,5
ОА-Na	0,08 (Na)	212	4,4	11,2
ОА-K	0,083 (K)	212	4,4	11,6
ОА-Li	0,08 (Li)	212	1,4	9,9
ОА-1	0,026 (Na)	212	6,9	20,3
ОА-2	0,109 (Na) 0,003 (K)	212	5	21
ОА-3	0,007 (Na) <0,002 (K)	307	5,1	20,9

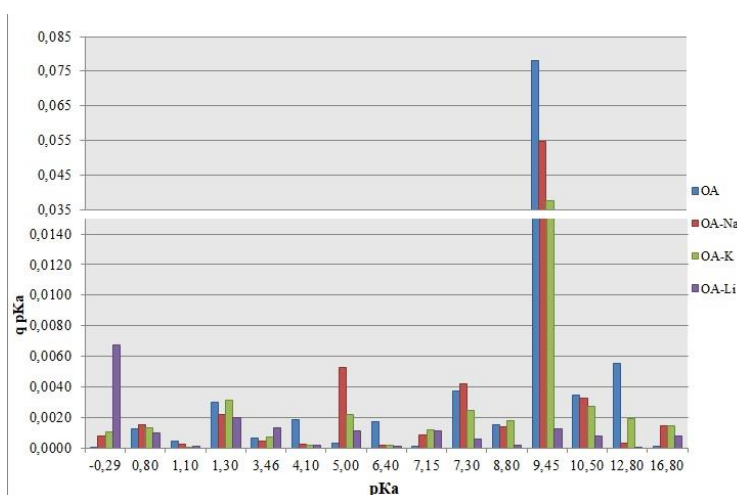


Рис. 1. Сравнение спектров распределения центров адсорбции (РЦА) на поверхности образцов ОА, ОА-Na, ОА-K, ОА-Li; pK_a от -0,29 до 16,8

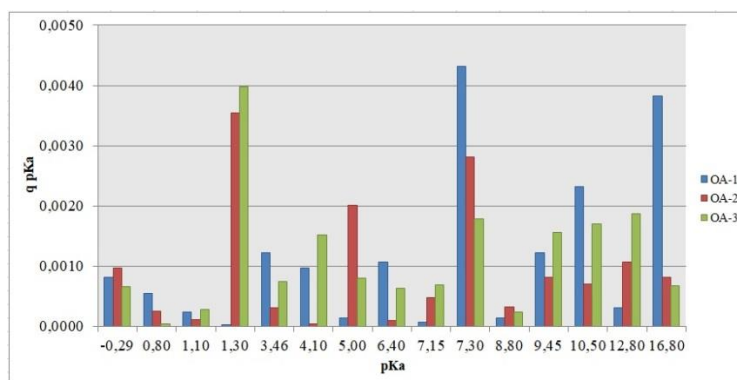


Рис. 2. Сравнение спектров РЦА на поверхности образцов ОА-1, ОА-2, ОА-3; рКа от $-0,29$ до $16,8$

Согласно литературным данным, адсорбция воды может протекать не только на бренстедовских кислотных центрах, но и на основных центрах поверхности. Известно, что модифицирование поверхности щелочами сопровождается снижением льюисовской и практически исчезновением бренстедовской кислотности. При этом появляются суперсильные и растет концентрация сильных основных центров Льюиса, связанных, по-видимому, с мостиковыми атомами кислорода вблизи щелочных ионов [2]. К сожалению, ограниченный диапазон, использованных в данной работе индикаторов, не позволил выявить и оценить концентрацию на поверхности исследованных образцов центров адсорбции с pK_a меньше $-0,29$. Кроме того, имеются данные, что щелочное модифицирование может приводить не только к увеличению количества основных центров, но при определенных концентрациях увеличивать и количество кислотных центров. По-видимому, этим можно объяснить высокую концентрацию центров в области с $pK_a = 16,8$ у экспериментального образца ОА-1, на которых также могут адсорбироваться пары воды.

Заключение. Кривые распределения центров адсорбции на поверхности исследованных образцов оксида алюминия показали, что распределение активных центров на поверхности носит немонокотный и неоднородный характер, что проявляется в дискретности и достаточно четкой дифференциации полос адсорбции с максимумами разной интенсивности, отвечающими определенному значению pK_a . При модификации щелочными катионами концентрация кислых центров Бренстеда уменьшается. Центрами адсорбции паров воды могут служить как бренстедовские и льюисовские кислотные центры, так и основные центры поверхности.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (грант FSWM-2020-0037).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.

1. Минакова Т.С. Адсорбционные процессы на поверхности твердых тел. – Томск: Изд-во Том. ун-та, 2007. – 284 с.
2. Danilevich V.V., Isupova L.A., Danilova, I.G., Zotov R.A., Ushakov V.A. Characteristics optimization of activated alumina desiccants based on product of a centrifugal thermal activation of gibbsite // Russian Journal of Applied Chemistry. – 2016. – Vol. 89. – P. 343-353. doi.org/10.1134/S1070427216030010.

УДК 544.42

ВЛИЯНИЕ МОЛЬНОГО СООТНОШЕНИЯ РЕАГЕНТОВ НА КИНЕТИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ РЕАКЦИИ 2,4,6-ТРИМЕТИЛ-1,3,5-ГЕКСАГИДРОТРИАЗИН ТРИГИДРАТА С ГЛИОКСАЛЕМ

К.А. Исакова

Научный руководитель: к.х.н., В.П. Тугульдурова

Национальный исследовательский Томский государственный университет,

Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, 634050

E-mail: isakovakristina280@gmail.com

INFLUENCE OF MOLAR REAGENT RATIO ON KINETIC REACTION PARAMETERS OF 2,4,6-TRIMETHYL-1,3,5-HEXAHYDROTRIAZINE TRIHYDRATE WITH GLYOXAL

K.A. Isakova

Scientific Supervisor: Ph.D., V.P. Tuguldurova

Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin str., 36, 634050

E-mail: isakovakristina280@gmail.com

Abstract. *Imidazole and its derivatives have a wide range of applications. 2-methylimidazole (2MI) is a valuable representative of this class of compounds. The main method of obtaining 2-methylimidazole is the condensation in an aqueous solution of glyoxal, acetaldehyde, and ammonia. There is a lack of systematic study of kinetics in terms of the influence of reagents molar ratio on kinetic parameters. The kinetic parameters of this reaction have not been established. The current work is aimed at determining the influence of reagents molar ratio on rate constants and on initial reaction rates using NMR spectroscopy in situ with simultaneous monitoring of medium pH. The kinetic parameters of 2-methylimidazole formation were determined. It was established that there is the influence of the molar ratio of reagents, temperature, and medium pH on rate constants and on initial reaction rates. The NMR spectroscopy in situ was used for the first time for this class of reactions to monitor the concentrations of reactants and products.*

Введение. Имидазол и его производные имеют широкий спектр применений [1]. Ценным представителем данного класса является 2-метилимидазол (2-МИ), используемый в синтезе фармацевтических субстанций, биологически активных веществ, а также противопаразитарных средств [2]. Промышленный способ получения 2-метилимидазола основан на конденсации глиоксаля (ГО), ацетальдегида и аммиака в водном растворе [3]. Данная реакция представляет собой трехкомпонентную систему легколетучих соединений, что затрудняет одновременное внесение всех трех реагентов в реакционную смесь.

Системное изучение кинетики образования 2-метилимидазола с точки зрения влияния мольного соотношения реагентов на кинетические параметры не проведено. Данная работа направлена на определение влияния мольного соотношения реагентов на константы скорости и начальные скорости реакции с использованием метода ЯМР-спектроскопии *in situ*.

Экспериментальная часть. При установлении кинетических параметров реакции образования 2-метилимидазола в качестве синтетического эквивалента ацетальдегида и аммиака для реакции с

глиоксалем был использован аддукт ацетальдегида и аммиака – 2,4,6-триметил-1,3,5-гексагидротриазин тригидрат (ТГТ). Регистрацию ^1H ЯМР-спектров проводили на ЯМР-спектрометре Bruker AVANCE III HD 400 МГц. Данные обрабатывались в программах MestReNova и Origin 9.6. Для контроля значений pH реакционной смеси был использован pH-метр/иономер ИТАН с комбинированным стеклянным электродом PHE-1304 Omega.

В ходе эксперимента в реакционную емкость вносили заданный объем раствора ТГТ и необходимое количество соли хлорида аммония, после чего добавляли раствор глиоксаля при интенсивном перемешивании (1000 об/мин). Время введения в систему глиоксаля отмечали, как время начала реакции. Через 40 секунд после внесения глиоксаля производили пробоотбор из реакционной смеси в ампулу, содержащую D_2O и известную массу внутреннего стандарта (ДМСО). Полученную пробу помещали в ЯМР-спектрометр, где вели запись спектров на всем промежутке времени протекания реакции, параллельно контролируя изменение pH в реакционной смеси.

Результаты. Установлено влияние мольных соотношений реагентов на основные кинетические параметры реакции образования 2-метилимидазола при температуре 291 К. На рисунке 1 представлена схема реакции при мольном соотношении реагентов, соответствующих методу Дебу.

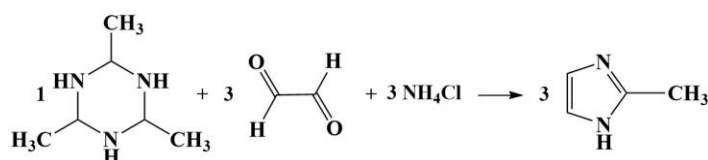


Рис. 1. Схема образования 2-МИ при реакции ТГТ, глиоксаля и соли аммония в водном растворе

Из рисунка 1 следует, что состав ТГТ соответствует мольному соотношению ацетальдегида и аммиака равному 3:3. Однако согласно методу Дебу для получения 2-метилимидазола молярное соотношение исходных компонентов (ацетальдегида, аммиака и глиоксаля) равно 1:2:1, т.е. при использовании ТГТ в качестве исходного компонента наблюдается недостаток аммиака в реакционной системе, поэтому дополнительно вводили в систему твердую соль хлорида аммония (NH_4Cl) в качестве источника аммиака.

На рисунке 2 приведены значения кинетических параметров при различных мольных соотношениях реагентов в зависимости от начального pH системы.

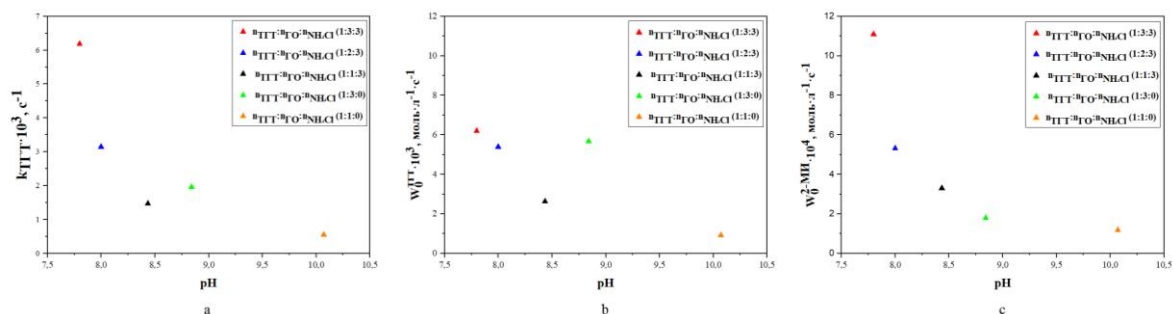


Рис. 2. Зависимости влияния мольных соотношений реагентов на кинетические параметры реакции образования 2-МИ при начальных значениях pH системы: (а) константы скорости реакции, (б) начальной скорости расхода реагента (ТГТ), (с) начальной скорости образования продукта (2-МИ)

Из рисунка видно, что при дополнительном внесении в систему глиоксаля происходит увеличение константы скорости по ТГТ, начальная скорость расхода реагента и образования продукта реакции возрастают. Внесение дополнительного количества глиоксаля в реакционную смесь значительно понижает рН системы, что приводит к увеличению скорости распада ТГТ в растворе. Хлорид аммония является солью слабого основания (NH_4OH) и сильной кислоты (HCl), поэтому при дополнительном внесении данной соли в реакционную массу происходит понижение общего рН системы и как следствие увеличение скорости разложения ТГТ.

Определено влияние температуры на кинетику реакции образования 2-метилимидазола (рис.3).

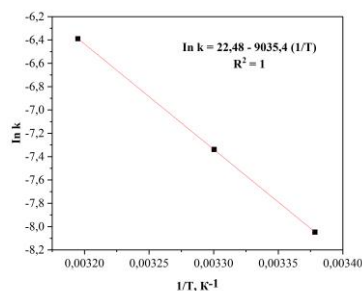


Рис. 3. Определение энергии активации по зависимости $\ln k - 1/T$

Для установления значения энергии активации был применён графический метод и получена линейная зависимость в координатах $\ln k - 1/T$. Кинетический эксперимент проводили при температурах 296, 303, 313 К. Энергия активации определялась по тангенсу угла наклона полученной прямой и составила $75,1 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$ ($18,0 \text{ ккал}\cdot\text{моль}^{-1}$). Полученное значение энергии активации входит в диапазон значений от 50 до $80 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$, типичный для реакций, протекающих при комнатной температуре.

Заключение. Установлены кинетические параметры (константа скорости, начальные скорости образования продукта и расхода реагента, порядок реакции) реакции образования 2-метилимидазола с использованием метода ЯМР-спектроскопии *in situ*. Определена энергия активации реакции и выявлена зависимость константы скорости реакции от температуры. Определенно влияние мольного соотношения реагентов на кинетические параметры процесса образования 2-метилимидазола.

Работа выполнена при финансовой поддержке Программы развития Томского государственного университета (Приоритет-2030).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Иванский В.И. Химия гетероциклических соединений. – М.: Высш. школа, 1978. – 559 с.
2. Shalini K., Sharma P.K., Kumar N. Imidazole and its biological activities: A review // Der Chemica Sinica. – 2010. – Vol. 1., No. 3. – P. 36-47.
3. Tuguldurova V.P., Kotelnikov O.A., Cheltygmasheva R.S., Kotov A.V., Fateev A.V., Bakibaev A.A. & Vodyankina O.V. Identification of Intermediates and Products of 2, 4, 6-Trimethyl-1, 3, 5-Hexahydrotriazine Trihydrate and Glyoxal Reaction in an Aqueous Solution by NMR Spectroscopy // Journal of Structural Chemistry. – 2020. – Vol. 61. – P. 225-231.

УДК 621:664:665

КАТАЛИТИЧЕСКОЕ ОКИСЛЕНИЕ КИСЛОТ ВЫДЕЛЕННЫХ ИЗ РАСТИТЕЛЬНЫХ МАСЕЛ

Р.Ю. Казиева

Научный руководитель: доцент, д.т.н. Н.Р. Абдуллаева

Институт Нефтехимических Процессов им. академика Ю.Г. Мамедалиева НАН Азербайджана

Азербайджанская Республика, г. Баку, пр. Ходжалы, 30, AZ 1025

E-mail: rtahirova@mail.ru

CATALYTIC OXIDATION OF ACIDS ISOLATED FROM VEGETABLE OILS

R.Yu. Kaziyeva

Scientific Supervisor: Assoc. Prof., Dr., N.R. Abdullayeva

Institute of Petrochemical Processes named after Academician Yu.G. Mammadaliyev of the NAS of Azerbaijan,

Republic of Azerbaijan, Baku, Khojaly str., 30, AZ 1025

E-mail: rtahirova@mail.ru

Abstract. Oxidation reactions of organic compounds proceed according to the radical chain mechanism and include several stages. Under normal conditions, the C-C bond of organic substances is quite stable, and the nucleation of chains with a homolytic cleavage of this bond by reaction usually does not occur. Therefore, chain nucleation is possible with the participation of oxygen and initiating additives with an attack on the weakest π -C-C and C-H bonds. Molecular oxygen in the form of air is used as the oxidizing agent in most types of oxidation reactions. Liquid-phase oxidation of hydrocarbons is accelerated in the presence of metal ions of variable valence. Oxidation is carried out by bubbling air through the initial organic reagent, in which the reaction products gradually accumulate. In this work, the process of oxidation of fatty acids isolated from sunflower oil was studied. The oxidation process was carried out with atmospheric oxygen at a temperature of 80°C in the presence of a manganese naphthenate catalyst. Primary products, as well as reaction products subject to oxidation, were studied by IR spectroscopy. Analysis of the data showed that the IR spectroscopy method confirms the passage of the oxidation process, as evidenced by a decrease in the intensity of the absorption bands corresponding to C=C double bonds, an increase in the intensity of the absorption bands corresponding to OH and COOH groups of the acid, and the appearance of a new peak corresponding with slight shifts to the aldehyde group.

Введение. Реакции окисления органических соединений протекают по радикально-цепному механизму, включают в себя несколько стадий и осуществляются в гомогенных условиях. Все реакции окисления практически необратимы и относятся к числу самых экзотермических процессов органического синтеза. Тепловой эффект зависит от вида окислительного агента и возрастает с повышением глубины окисления. При нормальных условиях связь C-C органических веществ достаточно устойчива, и зарождение цепей с гомолитическим разрывом этой связи по реакции как правило не происходит. Поэтому зарождение цепи возможно с участием кислорода и иницирующих добавок с атакой наиболее слабых π -C-C и C-H связей. Гомогенное радикально-цепное окисление состоит из стадий зарождения, продолжения, обрыва и вырожденного разветвления цепи. Промежуточными

активными частицами являются радикалы со свободной валентностью на атоме углерода или на кислородных атомах. При жидкофазном окислении идет квадратичный обрыв на наименее реакционно-способных пероксидных и пероксиацильных радикалах с образованием молекулярных продуктов [1]. В качестве окислительного агента в большинстве типов реакций окисления используется молекулярный кислород в виде воздуха. Жидкофазное окисление углеводородов ускоряется в присутствии ионов металлов переменной валентности в связи с тем, что они катализируют разложение пероксидов. Окисление в жидкой фазе осуществляют путём барботирования воздуха через исходный органический реагент, в котором постепенно накапливаются продукты реакции.

Как известно природные высшие жирные кислоты получают гидролизом жиров и растительных масел. Применяют их в производстве моющих средств, смазочных, лакокрасочных, текстильновспомогательных материалов, присадок к топливам, для синтеза алифатических аминов и амидов и др. В основе окисления смеси высших жирных кислот выделенных из растительных масел лежит свободнорадикальный процесс окисления под действием кислорода воздуха ацильных остатков непредельных высших жирных кислот. Пероксидное окисление высших жирных кислот представляет собой типичный свободнорадикальный цепной процесс, который инициируется ОН, ОР и другими радикалами. Для протекания пероксидного окисления высших жирных кислот необходимы три компонента: кислород, который участвует в генерировании пероксидных радикалов или сам превращается в результате одноэлектронного восстановления в свободный радикал, субстрат — ненасыщенные жирные кислоты, катализаторы — ионы металлов с переменной валентностью. Продуктами окисления могут быть диеновые конъюгаты, гидропероксиды, альдегидспирты, альдегидокислоты, окси- и кетокислоты, двухосновные карбоновые кислоты с меньшим, чем у входящих в состав высших жирных кислот, числом атомов углерода, эпоксиды и другие соединения [2]. В данной работе исследован процесс окисления смеси жирных кислот выделенных из растительного масла.

Экспериментальная часть. В качестве исходного сырья было использовано подсолнечное масло. Процесс выделения жирных кислот из подсолнечного масла проведен методом гидролиза 20%-ым раствором гидроксида натрия при температуре 95-98⁰С с дальнейшей нейтрализацией соляной кислотой. Выделенные кислоты несколько раз промывались горячей водой после чего высушивались от излишков воды постоянным перемешиванием магнитной мешалкой при температуре 120-130⁰С.

Процесс окисления выделенных кислот проводился кислородом воздуха при температуре 80⁰С в присутствии катализатора нафтената марганца в количестве 0.5% по отношению к исходному сырью в течение пяти часов. Первичные продукты, а также подверженные окислению продукты реакции исследовались методом ИК-спектроскопии на ИК-Фурье спектрометре ALPHA фирмы BRUKER в диапазоне волновых частот 600-4000 см⁻¹.

Результаты. На ИК-спектре смеси кислот выделенных из подсолнечного масла (рис.1) наблюдались следующие полосы поглощения: деформационные при 1378, 1412, 1459 см⁻¹ и валентные при 2853, 2922 см⁻¹ колебания С-Н связей СН₃ и СН₂ групп, деформационные при 937 см⁻¹ колебания О-Н связи кислоты, валентные при 1708 см⁻¹ колебания С=О связи, валентные при 2577 см⁻¹ колебания СООН группы, валентные 3008 см⁻¹ колебания С=С связи. На ИК-спектре смеси окисленных кислот выделенных из подсолнечного масла (рис.2) наблюдались: деформационные при 1377, 1412, 1460 см⁻¹ и валентные при 2853, 2923 см⁻¹ колебания С-Н связей СН₃ и СН₂ групп, деформационные при 970 см⁻¹

колебания О-Н связи кислоты, валентные при 1707 см^{-1} колебания С=О связи, валентные при 2671 см^{-1} колебания СООН группы, валентные при 3007 см^{-1} колебания С=C связи, а также наблюдалось образование нового пика при 1735 см^{-1} по большей вероятности характерный альдегидной группе.

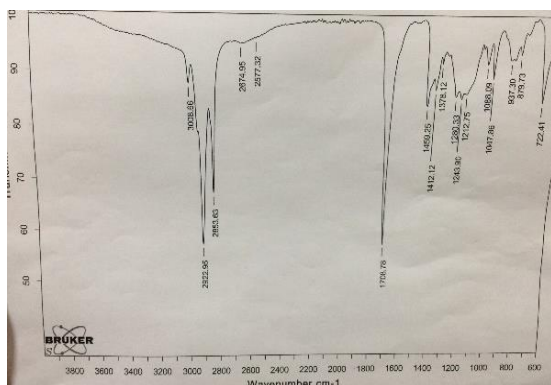


Рис. 1. ИК-спектр смеси кислот выделенных из подсолнечного масла

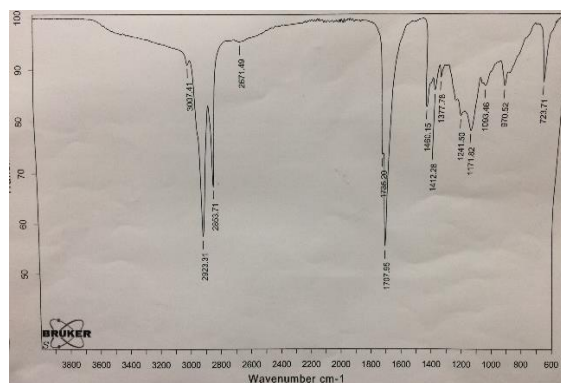


Рис. 2. ИК-спектр окисленной смеси кислот выделенной из подсолнечного масла

Сравнения спектров смеси кислот выделенных из подсолнечного масла и кислот подверженных процессу окисления дают основание указать на уменьшение интенсивности полосы поглощения характерной С=C двойной связи с 3008 см^{-1} до 3007 см^{-1} , увеличение интенсивности полосы характерной О-Н связи кислоты с 937 см^{-1} до 970 см^{-1} , увеличение интенсивности полос поглощения характерных СООН группам кислоты с 2577 см^{-1} до 2671 см^{-1} и образование с небольшими смещениями характерных альдегидной группе полос поглощения при 1735 см^{-1} в спектре подверженных окислению кислот.

Заключение. Анализируя полученные результаты можно сказать, что метод ИК-спектроскопии подтверждает прохождение процесса окисления, чему свидетельствует уменьшение интенсивности полос поглощения соответствующих С=C двойным связям, увеличение интенсивностей полос поглощения соответствующих ОН и СООН группам кислоты и появления нового пика соответствующего с небольшими смещениями альдегидной группе, что еще раз доказывает вероятный разрыв двойных связей и образование альдегидокислот, а также карбоновых кислот с меньшим, чем у входящих в состав высших жирных кислот, числом атомов углерода.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Денисов Е.Т., Саркисов О.М., Лихтенштейн Г.И. Химическая кинетика. – М.: Химия, 2000. – 568 с.
2. Эмануэль Н.М., Заиков Г.Е., Майзус З.К. Роль среды в радикально-цепных реакциях окисления органических соединений. – М.: Наука, 1973. – 279 с.

УДК 539.216

**ПОЛУЧЕНИЕ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ СИСТЕМЫ Ti-Al С ДОБАВКОЙ ГАФНИЯ
«ГИДРИДНОЙ ТЕХНОЛОГИЕЙ»**Н.И. Каракчиева, И. Амеличкин

Национальный исследовательский Томский государственный университет,

Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, 634050

E-mail: karakchieva@mail.tsu.ru

**THE Ti-Al SYSTEM BASED MATERIALS WITH HAFNIUM
ADDITIVE "HYDRIDE TECHNOLOGY"**N.I. Karakchieva, I. Amelichkin

Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin str., 36, 634050

E-mail: karakchieva@mail.tsu.ru

Abstract. *Описаны результаты, полученные при исследовании системы Ti-Al-Hf, полученной «Гидридной технологией». Показана возможность получения $TiAl_3$ с выходом 100% «Гидридной технологией». При добавлении гафния в систему формируется 61,8 масс. % $HfAl_2$ и 38 масс. % TiAl. Данные согласуются с трехкомпонентной фазовой диаграммой Ti-Al-Hf, рассчитанной с помощью открытой базы данных Materials Project.*

Введение. Современные методы производства бинарных и многокомпонентных сплавов основываются на технологиях плавки или порошковой металлургии, каждое из которых характеризуется заметной трудоемкостью и аппаратурными сложностями [1]. Специфические сложности получения качественных сплавов связаны также с наличием на поверхностях частиц тугоплавких металлов плотной пассивирующей пленки, препятствующей процессам взаимной диффузии. Таким образом, поиск новых эффективных методов получения бинарных и многокомпонентных сплавов с заданными физико-техническими свойствами является актуальным в прикладном направлении. Одним из таких методов порошковой металлургии может стать «Гидридная технология», которая позволяет получать сплавы, в том числе, на основе бинарной системы Ti-Al. Определяющим при выборе системы Ti-Al являются присущие им свойства – малая плотность, высокий модуль упругости, коррозионная стойкость и жаропрочность [2]. Сплавы на основе алюминия и титана находят широкое применение в авиационной и космической промышленности, а также в качестве жаростойких, коррозионностойких и износостойких покрытий [3–6]. Гафний входит в подгруппу титана. Малая добавка в систему Ti-Al способна улучшить физические и механические свойства за счет выделений вторичных алюминидов Al_3Hf при термообработке [7]. Цель данной работы заключалась в исследовании структурно-фазового состояния системы Ti-Al-Hf, полученной «Гидридной технологией».

Экспериментальная часть. В качестве исходных реагентов использовали губчатый титан, алюминий (АСД-0), гафний (ГФМ-1). «Гидридная технология» предполагает смещение металлов и/или гидридов металлов, компактирование полученной смеси и дальнейший отжиг в вакууме. Гидрид титана и гафния получали в непрерывном потоке водорода в кварцевом реакторе. Температура гидрирования

титана и гафния 420 °С. Для получения образца Ti:3Al (мольное соотношение) смешивали гидрид титана и порошок алюминия, для получения Ti:Hf:3Al (мольное соотношение) – гидрид титана, гидрид гафния и порошок алюминия соответственно. Из полученной смеси требуемого состава формовали заготовки образцов ($d=0,13$ см) и нагревали до 1150 °С в вакууме 0.01 Па. При этой температуре выдерживали 4 часа и охлаждали. Таким способом получили образцы в мольном соотношении Ti:3Al и Ti:Hf:3Al.

Фазовый состав полученных образцов определяли методом рентгенофазового анализа (РФА) на дифрактометре Rigaku Miniflex 600 с использованием $\text{CuK}\alpha$ -излучения в интервале 10–90 ° (2θ) со скоростью съемки 2 град/мин. Идентификацию дифракционных максимумов, расчет областей когерентного рассеяния (ОКР) проводили с помощью базы данных JSPDS. Трехкомпонентная фазовая диаграмма для системы Ti-Al-Hf была рассчитана с помощью открытой базы данных Materials Project.

Результаты. Результаты РФА показали, что образец с мольным соотношением исходных компонентов Ti:3Al представляет собой однофазный продукт состава TiAl_3 (PDF № 01-072-5006) тетрагональной сингонии с параметрами решетки $a = b = 3,8503$ нм, $c = 8,6091$ нм и средним размером области когерентного рассеяния 58 нм (рис.1).

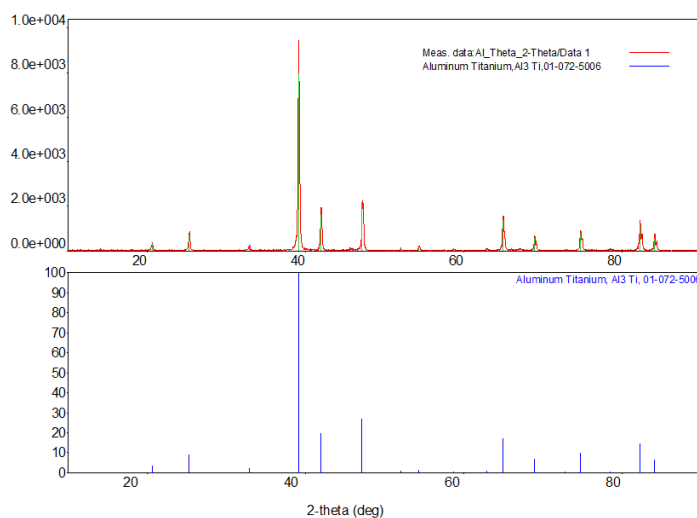


Рис. 1. Дифрактограмма образца Ti:3Al, полученного «Гидридной технологией»

В образце Ti:Hf:3Al присутствует смесь фаз, состоящая из 61,8 масс. % HfAl_2 (PDF № 01-074-6600) гексагональной сингонии ($a = b = 5,2432$ нм, $c = 8,6682$ нм), 38 масс.% TiAl (PDF № 00-074-4580) тетрагональной сингонии ($a = b = 2,8305$ нм, $c = 4,0314$ нм) (рис.2). Средний размер области когерентного рассеяния в данном образце составляет порядка 40 нм.

Согласно анализу РФА-спектров показано, что все полученные фазы характеризуются ОКР до 100 нм и низкой степенью напряжений. Данный факт показывает, что выбранным методом можно получать сложные композиции, содержащие интерметаллидные фазы системы Ti-Al в микрозернистом состоянии.

Полученные данные согласуются с рассчитанными экспериментальными данными тройной диаграммы Ti-Al-Hf (диаграмма не представлена). Теоретически вероятно в тройной системе Ti-Al-Hf образование стабильных фаз HfAl_2 с общими гранями: TiAl_3 - HfAl_2 - HfAl_3 , TiAl_3 - HfAl_2 - TiAl_2 , TiAl - HfAl_2 - Hf_4Al_3 и TiAl - HfAl_2 - TiAl_2 .

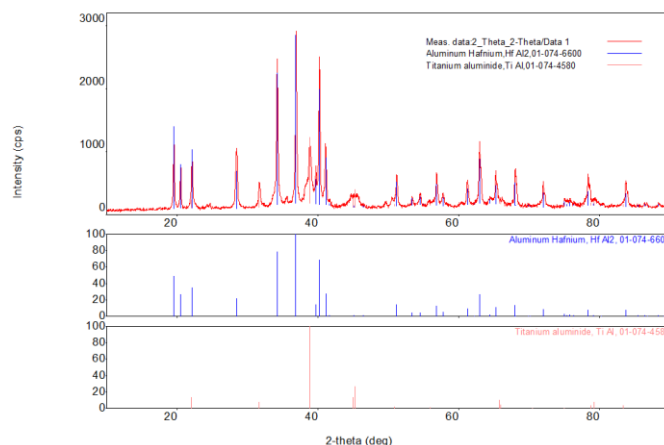


Рис. 2. Дифрактограмма с расшифровкой образца $Ti:Hf:3Al$, полученного «Гидридной технологией»

Заключение. В результате проведенных исследований показано, что методом компактирования исходных компонентов с последующим дегидрированием можно получать сплавы на основе системы Ti–Al с добавками гафния, при сравнительно низких температурах, а именно до 1150 °С. Показано, что сплав, полученный в мольном соотношении исходных компонентов Ti:3Al дает 100 % выход конечного продукта, образуя фазу стехиометрического состава $TiAl_3$. Разработанный метод является перспективным для получения интерметаллидных соединений и может быть рекомендован для промышленного производства.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки РФ в рамках государственного задания FSWM-2020-0028.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Андриевский Р.А. Материаловедение гидридов. – М.: Металлургия, 1986. – 128 с.
2. Froes F.H., Suryanarayana C. and Eliezer D. Synthesis, properties and applications of titanium aluminides // Journal of materials science. – 1992. – No. 27. – P. 5113–5140.
3. Антипов В.В. Перспективы развития алюминиевых, магниевых и титановых сплавов для изделий авиационно-космической техники // Авиационные материалы и технологии. – 2017. – № 5. – С. 186–194.
4. Каблов Е.Н. Редкие металлы и редкоземельные элементы – материалы современных и будущих высоких технологий // Труды ВИАМ. – 2013. – № 2. – С. 4–18.
5. Волков А.И., Стулов П.Е., Леонтьев Л.И., Углов В.А. Анализ использования редкоземельных металлов в черной металлургии России и мира // Известия ВУЗ. Черная металлургия. – 2020. – Т. 63. – № 6. – С. 405–418.
6. Хорев А.И. Фундаментальные и прикладные работы по конструкционным титановым сплавам и перспективные направления их развития // Труды ВИАМ. – 2013. – № 2. – С. 1–19.
7. Гилев И.О., Шубин А.Б., Котенков П.В. Термодинамические характеристики расплавов бинарной системы Al–Hf // Расплавы. – 2021. – № 1. – С. 46–54.

УДК 546.05, 504.064.3

**ВЛИЯНИЕ МОЛЕКУЛЯРНОГО СТРОЕНИЯ ГАЛОГЕНЗАМЕЩЕННЫХ ФТАЛОЦИАНИНОВ
МЕТАЛЛОВ НА СТРУКТУРНЫЕ ОСОБЕННОСТИ И СЕНСОРНЫЕ СВОЙСТВА ИХ ТОНКИХ
ПЛЕНОК**

Д.Д. Клямер, А.С. Сухих, Д.В. Бонегардт

Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН,
Россия, г. Новосибирск, пр. Академика Лаврентьева, 3, 630090

E-mail: klyamer@niic.nsc.ru

**EFFECT OF THE HALOGEN-SUBSTITUTED METAL PHTHALOCYANINES MOLECULAR
STRUCTURE ON THE STRUCTURAL FEATURES AND SENSOR PROPERTIES OF THEIR
THIN FILMS**

D.D. Klyamer, A.S. Sukhikh, D.V. Bonegardt

Nikolaev Institute of Inorganic Chemistry of SB RAS, Russia, Novosibirsk, Acad. Lavrentiev Ave., 3, 630090

E-mail: klyamer@niic.nsc.ru

Abstract. *Complexes of metal phthalocyanines with different molecular structures of $MPcHal_x$ ($M = Zn, Co, VO, Pb, Sn$; $Hal = F, Cl$; $x = 0, 4, 8, 16$) were synthesized and characterized. It has been shown that both the type and number of halogen substituents and the nature of the central metal ion has a significant effect on the structural features of their thin films and the sensor response to ammonia. The films of investigated halogen-substituted phthalocyanines are promising materials for creating active layers of sensor devices.*

Введение. Среди многочисленных органических полупроводников фталоцианины металлов (МРс) представляют особый интерес из-за высокой термической и химической стабильности в сочетании с их уникальными электронными свойствами. МРс все чаще применяются в устройствах преобразования энергии, оптических устройствах, транзисторах, в качестве активных слоев химических сенсоров [1, 2]. К тому же, из-за особенностей строения молекулы фталоцианина металла, для МРс характерно многообразие молекулярных структур. Путем введения различных типов и количества заместителей и варьирования центрального металла-комплексобразователя можно получать комплексы с различной кристаллической структурой и свойствами. Так, например, введение галоген-заместителей во фталоцианиновое кольцо может приводить как к изменению типа проводимости, так и к увеличению сенсорного отклика на газы электронодонорной природы [3]. Еще одной важной особенностью галоген-замещенных ($MPcHal_x$; $x = 4, 8, 16$; $Hal = Cl, F$) фталоцианины металлов является способность переходить в газовую фазу без разложения в условиях пониженного давления, поэтому для получения пленок используют метод физического осаждения из газовой фазы. $MPcHal_x$ являются перспективными материалами для создания транзисторных структур и активных слоев сенсорных устройств [4, 5]. В случае тетразамещенных фталоцианинов металлов заместители могут быть введены как в периферийные, так и непериферийные положения бензольных колец (рис. 1). Наиболее изученными являются комплексы фталоцианинов металлов ($M = Co, Zn, Fe$ и др.), которые имеют плоское строение

(планарные), тогда как галогензамещенные фталоцианины металлов ($M = Pb, VO, TiO, Sn$ и др.), имеющие неплоское строение, изучены в существенно меньшей степени.

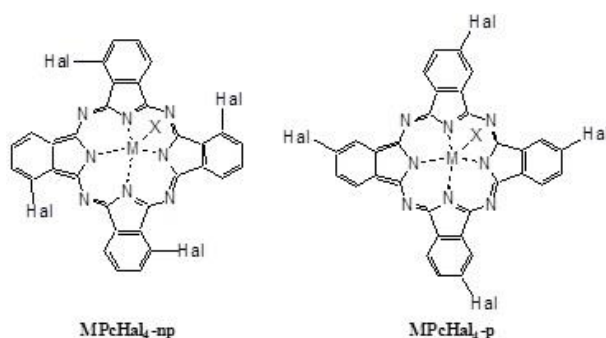


Рис. 1. Тетрагалогензамещенные фталоцианины с заместителями в непериферийных ($MPcHal_4-np$) и периферийных ($MPcHal_4-p$) положениях фталоцианинового кольца

Данная работа посвящена систематическому исследованию влияния молекулярного строения галогензамещенных фталоцианинов металлов на структурные особенности и сенсорные свойства их пленок, наибольшее внимание будет уделено комплексам, имеющим неплоское строение.

Экспериментальная часть. Производные фталоцианинов $MPcHal_x$ были получены методом темплатного синтеза из соответствующих коммерчески доступных галогензамещенных фталонитрилов и солей металлов. Пленки получали методом физического осаждения из газовой фазы ($P=10^{-4}-10^{-5}$ Торр, $T=450-460$ °C). Анализ монокристаллов проводили с использованием монокристаллического дифрактометра рентгеновского порошкового дифрактометра Shimadzu XRD-7000. Морфологию пленок исследовали методом атомно-силовой микроскопии (АСМ) на микроскопе Ntegra Prima II (Россия). Для исследования адсорбционно-резистивного сенсорного отклика пленок фталоцианинов на аммиак использовали установку испытания и контроля газовых сенсоров. Измерение сенсорного отклика основывается на изменении сопротивления пленки комплекса при изменении состава газовой смеси. Слои исследуемых фталоцианинов металлов предварительно осаждали на подложки со встречно-штыревыми электродами и помещали в ячейку, куда при постоянной продувке газом-носителем вводился аммиак в широком диапазоне концентраций (0.1-50 ppm).

Результаты. Получены галогензамещенные фталоцианины металлов $MPcHal_x$ ($M = Zn, Co, VO$, фталоцианины металлов с заместителями как в непериферийных ($MPcHal_4-np$), так и в периферийных положениях ($MPcHal_4-p$) фталоцианинового кольца. Все комплексы были охарактеризованы рядом физико-химических методов (элементный анализ, колебательная спектроскопия, электронная спектроскопия поглощения, рентгеноструктурный и рентгенофазовый анализ) и определены их кристаллические структуры. Показано, что кристаллическая структура комплексов зависит как от количества и положения заместителей во фталоцианиновом кольце, так и от металла-комплексобразователя. Так, например, $PbPcCl_4-p$ кристаллизуется в тетрагональной сингонии (пр. гр. $I4/m$) и является изоструктурным своему тетра-фторированному аналогу $PbPcF_4-p$, а кристаллизуется в моноклинной сингонии (пр. гр. $P2_1/n$). $VO PcCl_4-p$ изоструктурен $PbPcCl_4-p$, а

изученных комплексов, исследованы их структурные особенности. $MPcHal_x$ образуют поликристаллические пленки с преимущественной ориентацией кристаллитов относительно поверхности подложки.

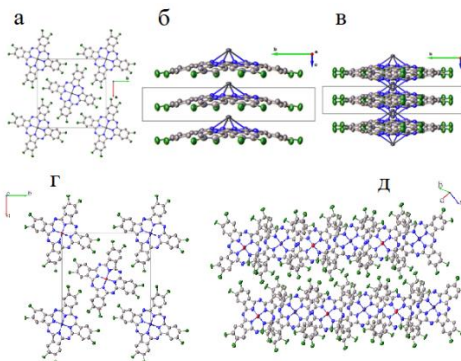


Рис. 2. Упаковка молекул $PbPcCl_4-p$ (а, б, в), $VOPcCl_4-p$ (з) и $VOPcCl_4-np$ (д)

Был изучен сенсорный отклик на NH_3 (0.1-50 ppm), показано, что все исследованные слои проявляют обратимый сенсорный отклик на аммиак при комнатной температуре. Исследовано влияния галоген-заместителя и типа металла-комплексобразователя на величину сенсорного отклика на аммиак. Пленки $MPcHal_4-p$ в целом имеют лучшую кристалличность и лучшие сенсорные свойства по сравнению с пленками $MPcHal_4-np$. На примере активных слоев, обладающих наибольшим сенсорным откликом на аммиак, были изучены более детальные характеристики сенсорных устройств.

Заключение. В результате проведенных исследований получены и охарактеризованы комплексы фталоцианинов металлов, имеющие различное молекулярное строение $MPcHal_x$ ($M = Zn, Co, VO, Pb, Sn$; сенсорный отклик на аммиак оказывает как количество и положение галоген-заместителей, так и природа металла-комплексобразователя. Пленки исследуемых комплексов галоген-замещенных фталоцианинов металлов являются перспективными материалами для создания активных слоев сенсорных устройств.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ (проект № 22-73-00145).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Klyamer D., Bonegardt D., Basova T. Fluoro-Substituted Metal Phthalocyanines for Active Layers of Chemical Sensors // *Chemosensors*. – 2021. – Vol. 9. – P. 133.
2. Yahya M., Nural Y., Seferoğlu Z. Recent advances in the nonlinear optical (NLO) properties of phthalocyanines: A review // *Dye. Pigment*. – 2022. – Vol. 198. – P. 109960.
3. Ma X., Chen H., Shi M., Wu G., Wang M., Huang J. High gas-sensitivity and selectivity of fluorinated zinc phthalocyanine film to some non-oxidizing gases at room temperature // *Thin Solid Films*. – 2005. – V. 489. – P. 257-261.
4. Klyamer D. Sukhikh A., Gromilov S., Krasnov P., Basova T. Fluorinated metal phthalocyanines: Interplay between fluorination degree, films orientation, and ammonia sensing properties // *Sensors*. – 2018. – Vol. 18. – P. 2141.
5. Bouvet M. Phthalocyanine-based field-effect transistors as gas sensors // *Anal. Bioanal. Chem*. – 2006. – Vol. 384. – P. 366–373.

УДК 53.06

**ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОДУКТА ЭЛЕКТРОДУГОВОГО СИНТЕЗА В ОТКРЫТОЙ ВОЗДУШНОЙ
СРЕДЕ ИЗ ВОЛЬФРАМОВОГО КОНЦЕНТРАТА РУДЫ**А.И. Кокорина

Научный руководитель: доцент, д.т.н. А.Я. Пак

Национальный исследовательский Томский политехнический университет

Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050

E

-

**RESEARCH ON THE PRODUCT OF ELECTRIC ARC SYNTHESIS IN AN OPEN-AIR
ENVIRONMENT FROM TUNGSTEN ORE CONCENTRATE**A.I. Kokorina

Scientific Supervisor: Assoc. Prof., Dr. A. Ya. Pak

Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050

E-mail: aik48@tpu.ru

Abstract. *In the present study, investigation of the tungsten carbide powder as a result of arc discharge plasma synthesis from tungsten ore concentrate is performed. Arc discharge was maintained in the open-air environment. This method is vacuum-free because of the self-shielding effect caused by generation of CO and CO₂ gases. The initial materials are ore concentrate and carbon. XRD, SEM, TEM and electrocatalysis methods were used.*

Введение. Карбид вольфрама WC является перспективным материалом для многих сфер промышленности в силу своих физических и химических свойств. Его высокие твердость и износостойкость, высокая температура плавления, низкий коэффициент трения, высокие электро- и теплопроводность, а также сопротивление коррозии и инертность к воздействию агрессивных сред вроде кислот и щелочей обеспечивают применение карбида вольфрама в сферах обрабатывающей промышленности, бурения горных пород, изготовления режущих инструментов и штампов, электроники и ядерной энергетики [1, 2]. Помимо вышеперечисленного, карбид вольфрама также является перспективным носителем катализатора в реакциях получения водорода, так как он обладает относительно высокой каталитической активностью и стабильностью в агрессивных условиях [3]. Существует множество методов получения карбида вольфрама: химическое осаждение из паровой фазы, искровое плазменное спекание, генерация плазменных пучков и т.д. Однако в данных методах в качестве исходного сырья используют чистый вольфрам или его оксид WO₃, а не руду. В настоящий момент традиционный метод получения карбида вольфрама из руды обладает такими несовершенствами, как многостадийность, большое количество затрачиваемых ресурсов и отходов [4]. Электродуговой синтез является одним из методов, позволяющих получить карбид вольфрама из руды в одну из первых стадий [5].

Экспериментальная часть. Вольфрамовый концентрат руды содержал три основные фазы: шеелит CaWO₄, гюбнерит MnWO₄ и ферберит FeWO₄. был предварительно обработан. Обработка включала в себя перемалывание в вибрационной мельнице, магнитную сепарацию и высушивание в атмосферной печи. Затем полученную обработанную руду смешивали с порошком сибирского

углеродного носителя (сibunита) при соотношении масс сибунита и руды, равном 0,24. Далее исходные реагенты закладывали в полый катод, выполненный в форме тигля. При приближении анода в форме цилиндрического стержня в полости катода зажигался разряд (Рис. 1). Синтез проводили в течение 45 с при токе разрядного контура 220 А. Данные значения были определены ранее, они обеспечивают наибольший выход карбида вольфрама в продукте синтеза и практически полную переработку исходных рудных фаз. Электрические сигналы, соответствующие току разрядного контура и напряжению на дуговом разряде, подавались на цифровой осциллограф. В ходе синтеза происходит интенсивное выделение угарного и углекислого газов, которые видно на газоанализаторе. Эти газы закрывают реакционный объем от кислорода воздуха, в результате чего возможно реализовать электродуговой синтез в рассматриваемой системе, иницируя дуговой разряд в открытой воздушной среде, то есть без применения вакуумного оборудования. Исследование каталитических свойств полученного порошка проводили в стандартной трехэлектродной ячейке в 0,5M растворе серной кислоты H_2SO_4 . Электрохимическая ячейка включала в себя рабочий электрод из стеклоуглерода, каломельный электрод сравнения и противоэлектрод в виде платиновой нити.

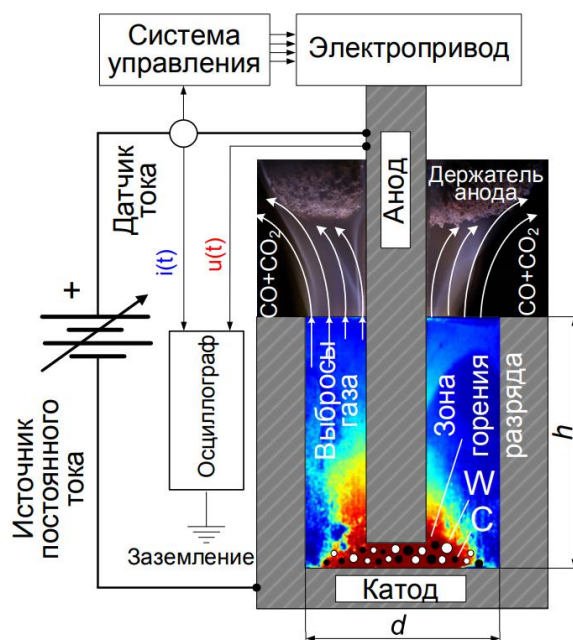


Рис. 1. Схема электродугового реактора

Результаты. Был проведен качественный и количественный рентгенофазовый анализ полученного образца (рентгеновский дифрактометр Shimadzu XRD 7000s, $\lambda=1,5406 \text{ \AA}$). Установлено, что продукт синтеза содержит гексагональную фазу WC, W_2C и графит (Рис.2). Данный фазовый состав типичен для продукта электродугового синтеза в рассматриваемой системе. Также была проведена сканирующая электронная микроскопия образца для детектора вторичных электронов и детектора обратно рассеянных электронов, а также получены данные энергодисперсионного анализа. Средний размер агломератов в полученном порошке составляет 10 мкм. По результатам испытания каталитических свойств порошка в реакциях электролиза определены перенапряжение $\eta_{10} = 662 \text{ мВ}$ и наклон Тафеля $b = 214 \text{ мВ/дек}$.

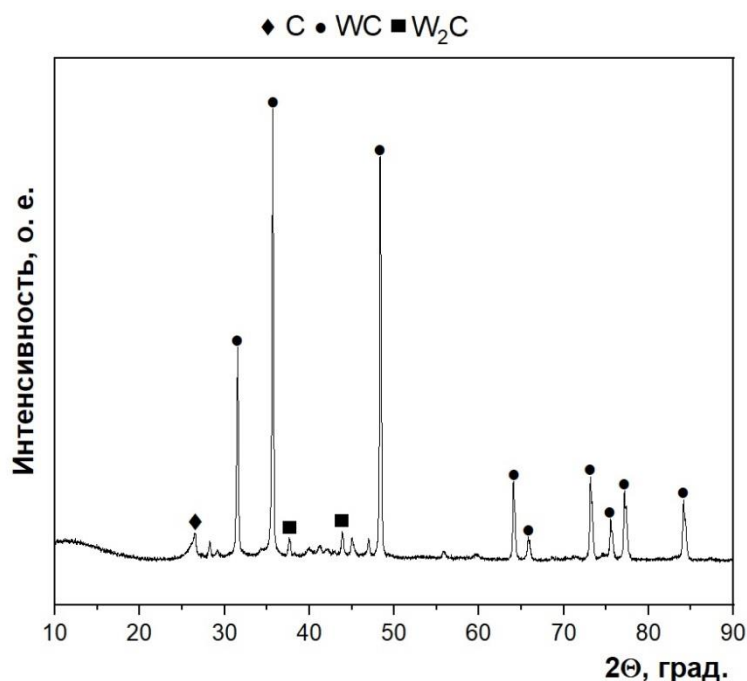


Рис. 2. Картина рентгеновской дифракции образца

Заключение. В ходе данной работы электродуговым методом из вольфрамового концентрата руды был получен порошок, содержащий наибольшую долю карбида вольфрама и близкую к нулю долю исходных рудных фаз, что возможно благодаря эффекту самоэкранирования реакционного объема от кислорода воздуха в результате интенсивного выделения угарного и углекислого газов. Представленная работа показывает возможность переработки вольфрамового концентрата руды и свойства полученного порошка.

Работа выполнена при поддержке программы Государственного задания ВУЗам (проект №

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

F

S

W

1. Tripathy H. High temperature thermophysical properties of spark plasma sintered tungsten carbide // International Journal of Refractory Metals and Hard Materials. – 2022. – Vol. 104. – P. 105804.
2. Uhlmann E. Application of Additive Manufactured Tungsten Carbide Tool Electrodes in EDM // Procedia CIRP. – 2018. – Vol. 68 – P. 86–90.
3. Sohail U. Role of tungsten carbide (WC) and its hybrids in electrochemical water splitting application- A comprehensive review // FlatChem. – 2022. – Vol. 35. – P. 100404.
4. Shen L. Tungsten extractive metallurgy: A review of processes and their challenges for sustainability// Minerals Engineering. – 2019. – Vol. 142. – P. 105934.
5. Pak A.Y. Vacuumless synthesis of tungsten carbide in a self-shielding atmospheric plasma of DC arc discharge // International Journal of Refractory Metals and Hard Materials – 2020. – Vol. 93. – P. 105343.

УДК 544.473-039.63

**ПЕРСПЕКТИВЫ СИНТЕЗА РАЦЕМИЧЕСКОЙ СМЕСИ МЕНТОЛА ИЗ ЦИТРАЛЯ
НА КОМПОЗИТНОМ NI-BETA-ЦЕОЛИТ-БЕНТОНИТ КАТАЛИЗАТОРЕ**

Д.А. Корешкова

Научный руководитель: доцент, к.х.н. И.Л. Симакова
Новосибирский государственный технический университет,
Россия, г. Новосибирск, пр. Карла Маркса, 20, 630073
Федеральный исследовательский центр «Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН»,
Россия, г. Новосибирск, пр. Академика Лаврентьева, 5, 630090
E-mail: 24.koreshkova.diana.02@mail.ru

**PROSPECTS FOR THE SYNTHESIS OF A MIXTURE OF MENTHOL ISOMERS
FROM CITRAL OVER NI-BETA-ZEOLITE-BENTONITE COMPOSITE CATALYST**

D.A. Koreshkova

Scientific Supervisor: Assoc. Prof., Ph.D. I.L. Simakova
Novosibirsk State Technical University, Russia, Novosibirsk, Karl Marx ave., 20, 630073
Federal Research Center Borekov Institute of Catalysis, Russia, Novosibirsk, ac. Lavrentieva ave., 5, 630090
E-mail: 24.koreshkova.diana.02@mail.ru

Abstract. *Currently, realization of the synthesis of valuable menthol from citral as a cascade reaction is one of the most promising way. The aim of this work is to explore «one-pot» synthesis of menthol isomers from citral over Ni containing catalysts supported on H-Beta-Zeolite-Bentonite. The microtextural and catalytic properties of the active component, which affect the rate and selectivity of product yield, were studied depending on the chosen nickel precursor: nitrate, chloride, sulfate or acetate.*

Введение. Ментол – монотерпеновый спирт, важное органическое соединение, применяемое почти повсеместно. Такое широкое распространение обуславливается, прежде всего, его свойствами – асептическими и местноанестезирующими. Ментол существует в виде 8 стереоизомеров, однако наиболее ценным, с коммерческой точки зрения, является - (-)-ментол. На сегодняшний день известно несколько способов получения рацемента, например, вымораживанием из масла перечной мяты, каталитическим гидрированием тимола и пулегола и др. Однако получение желаемого продукта, как из природного сырья, так и некоторыми синтетическими методами, не могут покрыть постоянно растущие потребности промышленности. Поэтому так актуальна разработка совершенно новых путей получения данного спирта. Одним из возможных перспективных источников сырья является цитраль и его производные. Согласно анализу литературных данных, каскадный синтез алициклических спиртов из цитраля возможен в присутствии бифункциональных катализаторов.

Целью данного исследования является разработка перспективной каталитической системы синтеза ментола на основе различных предшественников никеля, а также изучение влияния состава катализатора и физико-химических условий протекания реакции на выход целевого продукта.

Экспериментальная часть. Для эксперимента был выбран 11 % Ni катализатор на основе цеолита H-Beta-38, модифицированный связующим глинистым материалом (бентонитом). В качестве предшественников металла были рассмотрены четыре соли никеля: нитрат (NiN), сульфат (NiS), ацетат (NiA) и хлорид (NiCl).

В ходе реакции необходимо провести каскадный синтез, который состоял из трех стадий – гидрирования цитраля до цитронеллала, циклизации цитраля до изопулегола и гидрирования изопулегола в ментол. Для осуществления такого превращения требуется бифункциональный катализатор, содержащий кислотные центры для циклизации цитронеллала и металлические центры для гидрирования С=C связей (Рис. 1). Наиболее эффективным катализатором оказался выбранный Ni/H-Beta-38 катализатор, обеспечивший высокую активность и селективность образования целевых продуктов (~74%).

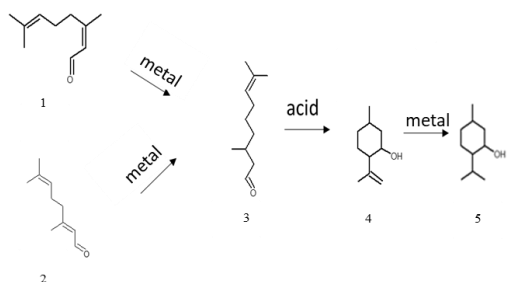


Рис. 1. Схема превращения цитраля в присутствии бифункционального катализатора: 1. – цис-цитраль, 2. – транс-цитраль, 3. – цитронеллаль, 4. – изопулегол, 5. – ментол

Следующим этапом нашей работы был выбор наиболее активного и перспективного предшественника никеля. Водными растворами солей никеля была пропитана смесь (H-Beta-38/бентонит=7/3) с последующей сушкой при 109 °С (17 часов), прокалкой в муфельной печи при 450 °С (4 час) и восстановлением в токе водорода при 450 °С (6 часов). Гидрирование цитраля (Sigma-Aldrich, 95 %) в циклогексане (0,086 М) проводили в автоклаве при наиболее оптимальных условиях (70 °С, 10 атм H₂).

Идентификацию продуктов гидрирования цитраля осуществляли методом ГХ-МС, количественный анализ - методом ГЖХ. Для наиболее активных катализаторов был проведен анализ методами РФА, ПЭМ и ИК спектроскопии. Также, синтезированные образцы до и после реакции были исследованы с помощью низкотемпературной адсорбции азота по методу БЭТ для определения текстурных свойств (**Ошибка! Неверная ссылка закладки.**).

Таблица 1

Текстурные свойства никелевых катализаторов, полученных из нитрата, сульфата, ацетата и хлорида никеля

Образец		Текстурные свойства					
		S _{ВЕТ} м ² /г	V _{DR} см ³ /г	V _{пор} см ³ /г	V _{микро} см ³ /г	V _{мезо} см ³ /г	V _{мезо} /V _{микро}
Свежий	11 wt% NiN	337	0,16	0,29	0,12	0,17	1,4
	11 wt% NiS	260	0,12	0,23	0,11	0,12	1,1
	11 wt% NiA	238	0,11	0,24	0,08	0,16	2,0
	11 wt% NiCl	283	0,13	0,23	0,11	0,12	1,1
Отрабо- танный	11 wt% NiN	149	0,07	0,17	0,07	0,10	1,4
	11 wt% NiS	83	0,04	0,13	0,04	0,09	2,25

Результаты. Анализируя полученные данные (

Идентификацию продуктов гидрирования цитраля осуществляли методом ГХ-МС, количественный анализ - методом ГЖХ. Для наиболее активных катализаторов был проведен анализ методами РФА, ПЭМ и ИК спектроскопии. Также, синтезированные образцы до и после реакции были исследованы с помощью низкотемпературной адсорбции азота по методу БЭТ для определения текстурных свойств (**Ошибка! Неверная ссылка закладки.**).

Таблица 1), следует отметить, что катализатор, где в качестве прекурсора выбран нитрат никеля, характеризуется наиболее развитой удельной поверхностью, а также большим количеством мезопор, обеспечивающих транспорт реагентов к активным центрам катализатора. Данный предшественник обеспечивает формирование достаточно мелкодисперсных металлических частиц никеля, которые в свою очередь равномерно распределяются по поверхности носителя. Кроме того для отработанных катализаторов наблюдается снижение удельной поверхности, что может являться причиной уменьшения активности катализатора.

Установлено, что нитрат никеля в качестве предшественника металла проявляет более высокую скорость и селективность в синтезе ментола из цитраля, в отличие от остальных образцов. Можно установить ряд активности никелевых прекурсоров: сульфат << хлорид < ацетат < нитрат (Рис. 2). Низкий выход целевого продукта в присутствии катализатора из хлорида никеля может быть объяснен спеканием частиц Ni в ходе синтеза при высоких температурах, а дезактивация катализатора на основе сульфата – блокировкой активных центров неполным термическим разложением серы.

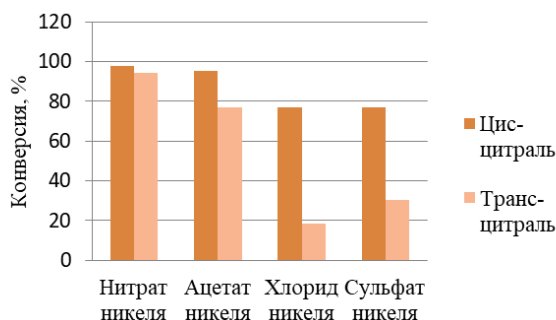


Рис. 2. Конверсия цис-, транс-изомеров цитраля. Условия реакции: 150 мг катализатора, $P_{H_2} = 10$ атм, $T = 70$ °С, C_0 цитраля = 0,086 М в циклогексане, 15 мл, время 50 мин

Заключение. В ходе проведенного исследования установлено, что использование нитрата никеля для синтеза Ni/Beta-38 катализатора является наиболее оптимальной системой для каскадного синтеза, обеспечивающей селективное образование рацементолов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Trasarti, A.F.; Marchi, A.J.; Apesteguía, C.R. Design of catalyst systems for the one-pot synthesis of menthols from citral // J. Catal. – 2007. – Vol. 247. – P. 155–165.
2. Deliy I.V., Danilova I.G., Simakova I.L., Zaccheria F., Ravasio N., Psaro R. Tuning Selectivity through the Support in the Hydrogenation of Citral over Copper Catalysts // Catalysis of Organic Reactions: 22nd Conference, Chem. Ind. - Boca Raton, Florida. – 2009. – Vol. 123. – P. 87-92.

3. Simakova I., Mäki-Arvela P., Martinez-Klimov M., Muller J., Vajglova Z., Peurla M., Eränen K., Murzin D.Y. Continuous Synthesis of Menthol from Citronellal and Citral over Ni-Beta-Zeolite-Sepiolite Composite Catalyst // *Applied Catalysis A: General.* – 2022. – Vol. 636. – P. 118586.
4. Simakova I.L., Vajglová Z., Mäki-Arvela P., Eränen K., Hupa L., Peurla M., Mäkilä E.M., Wärnå J., Murzin D.Y. Citral-to-Menthol Transformations in a Continuous Reactor over Ni/Mesoporous Aluminosilicate Extrudates Containing a Sepiolite Clay Binder // *Organic Process Research & Development.* – 2022. – Vol. 26, No. 2. – P. 387-403.

УДК 54-116

**ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ПЛАЗМЕННОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ НА ПОВЕРХНОСТНЫЕ
СВОЙСТВА НЕТКАНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИЛАКТИДА**

А.Г. Коржова, С.Г. Туякова, О.А. Лапуть

Научный руководитель: доцент, д.ф.-м.н., И.А. Курзина

Национальный исследовательский Томский государственный университет,

Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, 634050

E-mail: korzhova17@gmail.com

**INVESTIGATION OF THE EFFECT OF PLASMA EXPOSURE ON THE SURFACE PROPERTIES
OF NONWOVEN MATERIALS BASED ON POLYLACTIDE**

A.G. Korzhova, S.G. Tuyakova, O.A. Laput

Scientific Supervisor: Assoc. Prof., Dr., I.A. Kurzina

Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin str., 36, 634050

E-mail: korzhova17@gmail.com

***Abstract.** The effect of plasma on the surface properties of scaffolds based on polylactic acid is investigated. Elemental composition of the plasma modified scaffolds study by X-ray photoelectron spectroscopy. The content of nitrogen atoms on the sample surface varies from 8 to 11 % after argon and argon/diethylamine plasma. For samples treated with argon/diethylamine plasma, grafting of amino groups (up to 24 %) is observed.*

Введение. Материалы на основе полилактида (ПЛ) являются перспективными для медицинского использования благодаря его биосовместимости. Продукт биodeградации полилактида – молочная кислота, – является метаболитом в человеческом организме и не оказывает токсического воздействия. Полилактидные изделия успешно применяются в виде хирургических шовных материалов, систем доставки лекарств, а также рассматриваются как покрытия для ускорения заживления кожных ран. Среди недостатков полилактида необходимо выделить химическую инертность и слабую адгезию клеток к поверхности изготовленных из него изделий [1]. Для улучшения этих свойств, предлагается модифицировать поверхность материалов посредством прививания азотсодержащих функциональных групп. Прививание возможно осуществить плазмохимической обработкой с использованием азотсодержащего прекурсора.

Целью данной работы является исследование влияния плазмы состава аргон/диэтиламин на элементный состав поверхности нетканых материалов на основе полилактида.

Экспериментальная часть. Объектом исследования являются нетканые волокнистые материалы на основе полилактида, полученные методом электроспиннинга (Nanon-01, НИ ТПУ Научно-образовательный центр Б.П. Вейнберга, Томск). Модификация поверхности образцов проводилась низкотемпературной плазмой тлеющего разряда в потоке аргона (ИСЭ СО РАН, Лаборатория вакуумной электроники, Томск). В качестве донора аминок групп в ток плазмообразующего газа подавались пары диэтиламина (ДЭА) в двух концентрациях – 5 и 20 %. В работе использовали два типа реактора, Т- и L-образной формы, различающиеся объемом активной плазменной зоны. Таким

образом, были получены 2 образца, обработанные плазмой аргона (ПЛ/Ar (L) и ПЛ/Ar (T)), 4 образца, обработанные смесью аргон/диэтиламин (ПЛ/Ar/ДЭА₅ (L), ПЛ/Ar/ДЭА₅ (T), ПЛ/Ar/ДЭА₂₀ (L) и ПЛ/Ar/ДЭА₂₀ (T)) и 1 контрольный образец без обработки (ПЛ). Элементный состав и химическое окружение атомов поверхности образцов исследовали методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) (PHIX-tool automated XPS microprobe, Наноцентр МИРЭА, Москва). Анализ полученных спектров проводили при помощи ПО CasaXPS.

Результаты. На основании данных РФЭС определено содержание атомов углерода, кислорода и азота на поверхностях исходного и модифицированных плазмой образцов. Значения энергии связи для пиков C1s и O1s для необработанного материала (ПЛ) соотносятся с теоретическими данными по энергиям связи электронов, находящихся на определенных уровнях в атомах углерода и кислорода в полилактиде (286 эВ и 533 эВ) [2]. После взаимодействия образцов с плазмой состава аргон/диэтиламин наблюдается образование пика N1s с энергией связи 399 эВ. На рисунке 1 представлены атомные концентрации углерода, кислорода и азота на поверхности образцов. Выявлено, что при обработке материала плазмой, содержащей 5% паров диэтиламина, концентрация атомов азота на поверхности выше, чем при обработке плазмой, содержащей 20% паров диэтиламина. Это справедливо при обработке как в L-образном реакторе, так и в T-образном реакторе. Данное явление можно объяснить снижением доли аргона в смеси и меньшей активацией поверхности ПЛ, что, в свою очередь, приводит к более слабому связыванию внедряемых атомов.

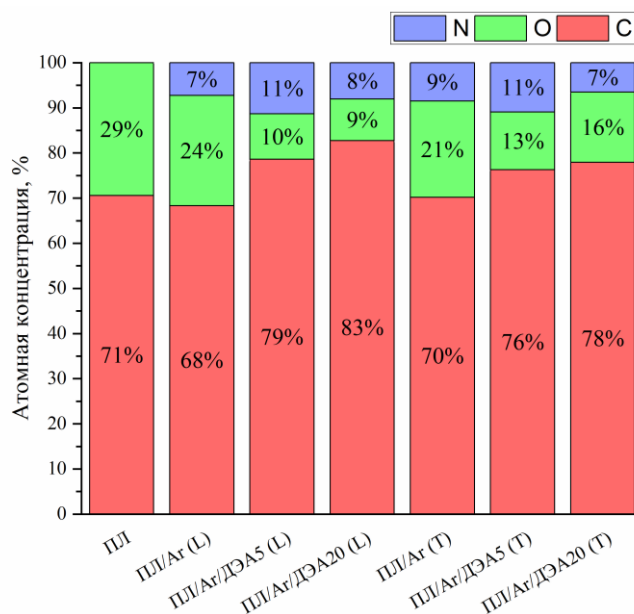


Рис. 1. Атомное содержание основных элементов (C, O, N) на поверхности исходного и плазменно-модифицированных образцов ПЛ

Для оценки химического окружения атомов углерода были исследованы соответствующие регионы РФЭ спектра (C1s) в более высоком разрешении. В таблице 1 представлено содержание химических связей и указаны характерные значения энергий связи, описывающие положение соответствующих компонент на спектре. До воздействия плазмой три компонента спектра соотносятся приблизительно как 1:1:1. После плазменного модифицирования наблюдается увеличение доли

компоненты $\text{CH}_3/\text{C}-\text{C}$ для всех образцов, что, вероятно, связано, с частичной деструкцией цепей полимера под воздействием плазмы. После обработки материалов плазмой состава аргон и аргон/диэтиламин РФЭ спектры раскладываются на 4–5 компонент, что вызвано, вероятно, образованием азотсодержащих функциональных групп: аминогруппы, характеризующейся связью $\text{C}-\text{N}$, и амидной группы, характеризующейся связью $\text{N}-\text{C}=\text{O}$.

Таблица 1

Положение и содержание связей на РФЭ спектре для региона $\text{C}1s$

Образец	Содержание связи, %				
	$\text{CH}_3/\text{C}-\text{C}$ 285,0 эВ	$\text{C}-\text{N}$ 286,4 эВ	$\text{C}-\text{O}$ 286,9 эВ	$\text{N}-\text{C}=\text{O}$ 287,9 эВ	$\text{O}=\text{C}-\text{O}$ 289,1 эВ
ПЛ	34,9	–	31,5	–	33,6
ПЛ/Ar (L)	47,9	3,3	21,7	2,0	25,1
ПЛ/Ar/ДЭА ₅ (L)	44,6	24,0	15,0	7,8	8,7
ПЛ/Ar/ДЭА ₂₀ (L)	65,1	18,4	7,7	3,3	5,5
ПЛ/Ar (T)	47,9	0,0	25,8	3,5	22,9
ПЛ/Ar/ДЭА ₅ (T)	57,7	23,9	4,7	9,4	4,4
ПЛ/Ar/ДЭА ₂₀ (T)	53,8	22,2	8,0	6,4	9,7

Для образцов, обработанных только плазмой аргона, формирование $\text{C}-\text{N}$ связи не наблюдается или связь имеет малую концентрацию (3,3 % для образца ПЛ/Ar (L)). В этом случае, предположительно, образуется небольшое количество амидных функциональных групп. При обработке изделий плазмой с добавлением паров диэтиламина показано увеличение площади компонента $\text{C}-\text{N}$ до 24 %.

Заключение. Показано, что обработка полилактидных материалов плазмой тлеющего разряда в потоке аргона с добавлением паров диэтиламина приводит к варьированию атомных концентраций элементов в поверхностных слоях. В зависимости от условий обработки плазмой состава аргон/диэтиламин, концентрация углерода меняется от 76 до 83 %, кислорода – от 9 до 16 %, азота – от 8 % до 11 % (при 71 % углерода, 29 % кислорода и 0 % азота для исходного образца). Максимальные концентрации связи $\text{C}-\text{N}$, характеризующие аминогруппы, (около 24 %) наблюдаются для образцов, обработанных плазмой, содержащей 5 % диэтиламина, в обоих типах плазмохимического реактора. Таким образом, плазменное модифицирование в токе аргона с добавлением диэтиламина в качестве донора аминогрупп может успешно применяться для изменения поверхностных свойств нетканых материалов на основе полилактида.

Исследование выполнено при поддержке Программы развития Томского государственного университета (Приоритет-2030) и при поддержке Министерства науки и высшего образования (FSWM-2020-0037).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Laput O.A., Vasenina I.V., Botvin V.V. Surface modification of polylactic acid by ion, electron beams and lowtemperature plasma: a review // Journal of Materials Science. – 2022. – Vol. 57. – P.2335–2361.
2. Beamson, G. Briggs, D. High resolution XPS of organic polymers: The Scienta ESCA300 Database. – Wiley, 1992. – 306 p.

УДК 665.7.038

**КОНТРОЛИРУЕМЫЙ СИНТЕЗ СОПОЛИМЕРОВ СТЕАРИЛМЕТАКРИЛАТА С КИСЛОРОД
И АЗОТСОДЕРЖАЩИМИ МОНОМЕРАМИ И ИХ ИСПОЛЬЗОВАНИЕ В КАЧЕСТВЕ
ПРИСАДОК К ДИЗЕЛЬНОМУ ТОПЛИВУ**

И.П. Криуличев, Е.С. Симакина, Е.Д. Долганов

Научный руководитель: член-корр. РАН, д.х.н. Д.Ф. Гришин, доцент, к.х.н. М.В. Павловская
Национальный исследовательский Нижегородский Государственный университет им. Н.И. Лобачевского,
Россия, г. Нижний Новгород, пр. Гагарина, 23к5, 603022
E-mail: ivann19.11.1998@gmail.com

**CONTROLLED SYNTHESIS OF STEARYL METHACRYLATE COPOLYMERS WITH OXYGEN
AND NITROGEN-CONTAINING MONOMERS AND THEIR USE AS DIESEL FUEL ADDITIVES**

I.P. Kriulichyev, E.S. Simakina, E.D. Dolganov

Scientific Supervisor: Ass. Prof., PhD. M.V. Pavlovskaya
Lobachevsky State University of Nizhny Novgorod, Russia, Nizhny Novgorod, Gagarin ave., 23k5, 603022
E-mail: ivann19.11.1998@gmail.com

***Abstract.** In the present study, we performed the results of the synthesis of copolymers stearyl methacrylate (SMA) and stearyl acrylate (SA) with maleic anhydride (MA), vinylpyrrolidone (VP) and glycidyl methacrylate (GMA) under ATRP (Atom Transfer Radical Polymerization) and RAFT (Reversible Addition-Fragmentation Chain-Transfer Polymerization) conditionals. It has been found that copolymers were synthesized under controlled mode have a positive effect on the depressant properties of diesel fuel. This fact is due to the chemical affinity SMA's and SA's links to diesel fuel hydrocarbons and the presence of heteroatoms in the structure of comonomers. Also termooxidative properties polySMA-GMA copolymers were analyzed. It has been established that polySMA-GMA is able to have a complex effect for diesel fuel that makes better depressant, termooxidative and lubricating properties.*

Введение. В связи с ежегодно растущим потреблением дизельных топлив (ДТ) актуальна задача повышения эксплуатационно-потребительских характеристик ДТ. Для этого широко используются присадки различного действия: депрессорные, моющие, смазывающие, улучшающие термоокислительные свойства. Депрессорные присадки представляют собой высокомолекулярные соединения, чаще всего содержащие в своем строении гетероатомные соединения, в частности кислород- и азотсодержащие. В данной работе исследовано влияние сополимеров на основе стеарилметакрилата и стеарилакрилата (СМА и СА, соответственно) с глицидилметакрилатом (ГМА), винилпирролидоном (ВП) и малеиновым ангидридом (МА) на низкотемпературные характеристики и термоокислительные свойства ДТ.

Важно отметить, что одним из определяющих параметров для сополимеров, используемых в качестве присадок для ДТ, являются молекулярно-массовые характеристики (ММХ). Одним из самых доступных методов синтеза сополимеров с заданными составами и ММХ являются методы контролируемой радикальной полимеризации, частности Atom Transfer Radical Polymerization и полимеризация по механизму присоединения-фрагментации (ОПЦ-полимеризация).

Экспериментальная часть. *Синтез сополимеров методом Atom Transfer Radical Polymerization.* При проведении экспериментов по синтезу (со)полимеров в колбу Шленка, снабженную магнитной мешалкой, помещали предварительно рассчитанные количества бромида меди (I), трис[(2-пиридил)метил]амина, глицидилметакрилата, стеарилметакрилата в толуоле. Концентрация стеарилметакрилата в толуоле составляла 11 мол %. Реакционную смесь дегазировали трижды, освобождая от следов кислорода, и заполняли колбу аргоном. После этого добавляли рассчитанные количества этил-2-бромоизобутирата. Полученную смесь разливали по стеклянным ампулам и вновь трижды дегазировали. Затем ампулы запаивали и помещали в термостат на заданное время при температуре 60 °С.

Синтез сополимеров методом ОПЦ-полимеризации. Для синтеза сополимеров по механизму присоединения-фрагментации, взвешенные и предварительно рассчитанные количества инициатора динитрила азоизомаасляной кислоты (ДАК), ОПЦ-агента (додецилизопропилтретиокарбонат или дибензилтретиокарбонат) и мономеров растворяли в толуоле. Реакционную смесь заливали в ампулы, трижды дегазировали. Ампулы помещали в термостат (60 °С) и полимеризовали заданное количество времени.

Определение низкотемпературных свойств дизельного топлива. Изучение влияния полимеров на депрессорные свойства ДТ производились на аналитическом приборе МХ-700. Анализируемую пробу вводили в прибор, в котором она охлаждалась до фиксации указанных изменений физико-химических свойств. Точность измерения $\pm 0,5^\circ\text{C}$, погрешность - $\pm 2^\circ\text{C}$.

Исследование кинетики окисления дизельного топлива. Кинетику окисления дизельного топлива изучали по методике, разработанной на основе стандартного метода определения термоокислительной стабильности (ГОСТ РФ 23797-79) волюмометрически (по объему поглощенного кислорода дизельным топливом) при температуре 120 °С.

Результаты. Синтезированы сополимеры на основе указанных выше мономеров в широком диапазоне молекулярных масс и составов в контролируемом режиме. Установлено, что сополимеры на основе стеарилметакрилата и стеарилакрилата улучшают низкотемпературные свойства ДТ (табл.1).

Стоит отметить, что большее влияние на депрессорные свойства топлива наблюдаются в случае присадок на основе стеарилметакрилата. Данные добавки работают уже в концентрации 400 ppm, в частности П(СМА-ГМА) состава 40/60% массой 57 kDa. Сополимеры П(СМА-МА), П(СМА-ВП), П(СА-МА) и П(СА-ВП) изучены как депрессорные присадки, которые оказывают положительное влияние на температуру застывания и предельную температуру фильтруемости в концентрации 1600 ppm.

Присадки П(СМА-ГМА) были изучены на предмет возможного их применения в качестве комплексной добавки, улучшающей не только депрессорные, но и термоокислительные свойства ДТ (рис.1). Показано, что ДТ с присадками на основе СМА с ГМА подвергается термическому окислению хуже, чем гидроочищенное ДТ.

Таблица 1

Влияние синтезированных сополимеров на депрессорные свойства ДТ

Вид топлива	Депрессорный эффект		
	Температура помутнения, °С	Температура застывания, °С	Предельная температура фильтруемости, °С
ДТ без присадки*	-9	-13	-11
ДТ + П(СМА-ГМА) 57 kDa 400 ppm	0	-9	-7
ДТ + П(СМА-ВП) 62 kDa 1600 ppm	-6	-19	-5
ДТ + П(СА-ВП) 46 kDa 1600 ppm	-3	-10	0
ДТ+ П(СМА+МА), мод.бутанолом-1, 25 kDa 1600 ppm	-4	-14	-4

*в табл.1 приведены температура помутнения, застывания и предельная температура фильтруемости ДТ

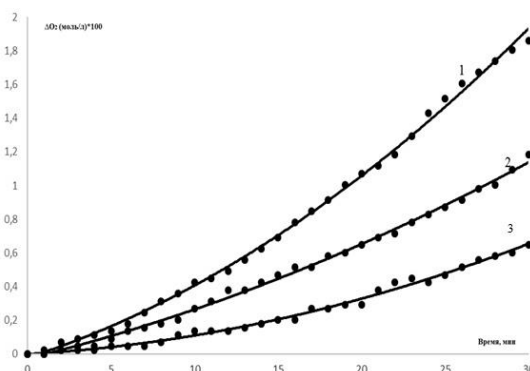


Рис. 1. Термоокислительные свойства ДТ в присутствии П(СМА-ГМА)

1. – Гидроочищенное ДТ; 2. – ДТ + П(СМА-ГМА) 25 kDa 1600 ppm; 3. – ДТ + П(СМА-ГМА) 57 kDa 1600 ppm

Одним из важнейших качеств присадок на основе МА является возможность модификации их свойств за счет внедрения в макромолекулы звеньев различной природы: жирных спиртов, аминов, органических кислот. Установлено, что высокой депрессорной активностью обладают производные сополимеров МА, содержащие длинные боковые цепи (C_{16} и более). Длинные алкильные фрагменты модифицированного сополимера на основе МА входят в структуру кристаллической упаковки парафинового зародыша, при этом полярные фрагменты формируют стерический барьер, препятствующий слипанию слоёв парафина и кристаллизации.

Поэтому, была проведена модификация сополимеров П(СМА-МА) с первичными спиртами, в частности октанолом-1, бутанолом-1. Изучено влияние модифицированных полимеров на депрессорные свойства ДТ (табл1).

Заключение. В результате проведенных исследований установлено, что присадки на основе СМА и СА улучшают депрессорные свойства ДТ. Присадка на основе П(СМА-ГМА) может быть использована в качестве комплексной к ДТ, улучшающей низкотемпературные термоокислительные свойства ДТ.

УДК 533.9.07

**PROCESS SIMULATION OF PLASMA-CHEMICAL SYNTHESIS OF OXIDE COMPOSITIONS
FOR URANIUM-THORIUM TOLERANT ECONOMICAL FUEL HIGH-TEMPERATURE
GAS-COOLED REACTORS**

A.A. Kuznetsova

Scientific Supervisor: Assoc. Prof., Ph.D. A.G. Karegin

Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050

E-mail: aak264@tpu.ru

**МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА ПЛАЗМОХИМИЧЕСКОГО СИНТЕЗА ОКСИДНЫХ
КОМПОЗИЦИЙ ДЛЯ УРАН-ТОРИЕВОГО ТОЛЕРАНТНОГО ЯДЕРНОГО ТОПЛИВА
ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫХ ГАЗООХЛАЖДАЕМЫХ РЕАКТОРОВ**

А.А. Кузнецова

Научный руководитель: доцент, к.ф.-м.н. А.Г. Каренгин

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050

E-mail: aak264@tpu.ru

***Аннотация.** Проведен поиск составов водно-органических нитратных растворов урана, тория магния и алюминия, отвечающих критериям адиабатической температуры и низкой теплотворной способности. Расчет синтеза проводился в лицензированной программе «ТЕРРА» при атмосферном давлении и температуре от 300 до 6000 К.*

Introduction. Accident tolerant and advanced technology fuel (ATF) also called "tolerant" fuel is the nuclear fuel that is resistant to abnormal situations at nuclear power plants (NPP). The development of ATF has become a key trend in the global nuclear industry in recent years, aimed at improving the safety of nuclear power plants, practically eliminating the possibility of accidents with negative environmental impact. Tolerant fuel, even in the event of loss of coolant and disruption of heat removal in the reactor core, must maintain its integrity for a sufficiently long time. In addition, separate ATF variants with alternative fuel compositions can make operation more cost-effective without increasing the level of uranium enrichment. Tolerant fuel has high thermal conductivity, low heat capacity, increased heat resistance and uranium content. Such properties are achieved by modifying the fuel rod cladding or the dispersive nuclear fuel (DNF) matrix.

The plasma-chemical method for obtaining highly dispersed powders of oxide compositions can compete with existing methods, as it has a number of advantages, such as single stage, compactness of process equipment, low energy consumption. The aim of the work was to model and study the process of plasma-chemical synthesis of oxide compositions using the TERRA licensed program and to determine the optimal composition of water-organic nitrate solutions (WONS), which ensures their energy-efficient plasma treatment. This study presents the results of theoretical studying the process of plasma-chemical synthesis of oxide compositions from BORR solutions, including an organic component (acetone), aqueous solutions of fissile (uranium, thorium) and matrix (magnesium, aluminum) metal nitrates.

Research methods. Magnesium and aluminum oxides were chosen as the matrix due to their high thermal conductivity, low thermal neutron capture cross section, lack of interaction with uranium, relative ease of production and alloy strength [1]. The net calorific value of a water-organic nitrate solution is determined by the following equation [2].

$$Q_i^s = \frac{(100 - W - A)Q_l^f}{100} - \frac{2,5W}{100},$$

where Q_l^f is the net calorific value of the combustible component, MJ/kg; W is water content, A is non-combustible mineral substances in the composition %; coefficient 2.5 takes into account the latent heat of evaporation of water at 0 °C, MJ/kg. A more objective indicator of the combustibility of a water-organic nitrate solution is the adiabatic combustion temperature, which was estimated using this formula:

$$T_{ad} = \frac{(100 - v_{ox})Q_l^s + v_{ox}C_{ox}t_{ox}}{100VC}.$$

Water-organic nitrate solutions with $T_{ad} = 1500-1600$ K ensure their energy-efficient plasma processing in an air-plasma flow.

Results. The optimal values of the calorific value and adiabatic temperature at a coefficient α (the ratio of the fissile component to the non-fissile one) are to 0.5 and the matrices MgO and Al₂O₃ are shown in fig. (1, 2). Table 1 shows the results of calculating the WONS compositions with minimal energy consumption and the optimal value of the adiabatic temperature.

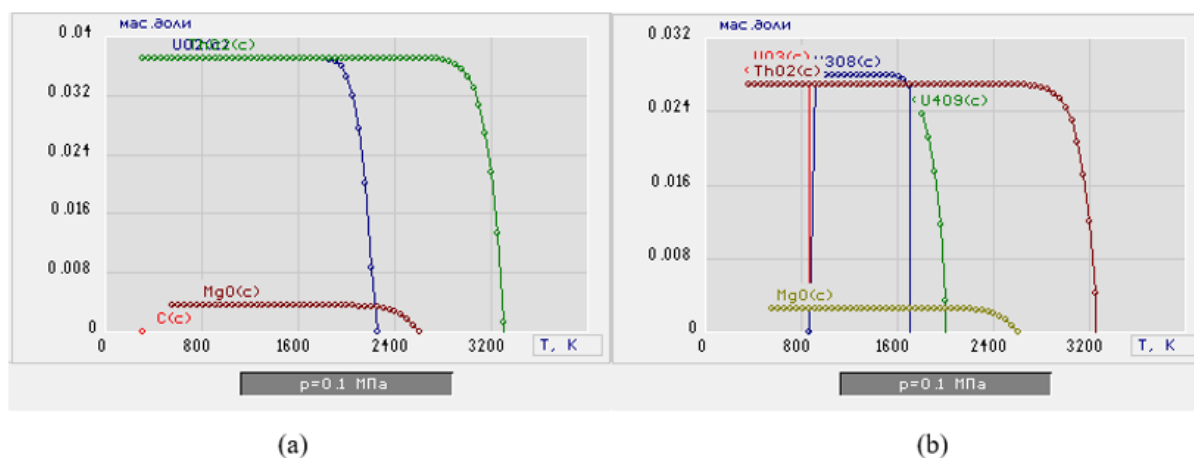


Fig. 1. Correlation of the composition of the main products based on acetone on temperature after plasma treatment at $\alpha=0.5$ and mass fraction of air 57% (a) and 59% (b). MgO 5%, WONS-1

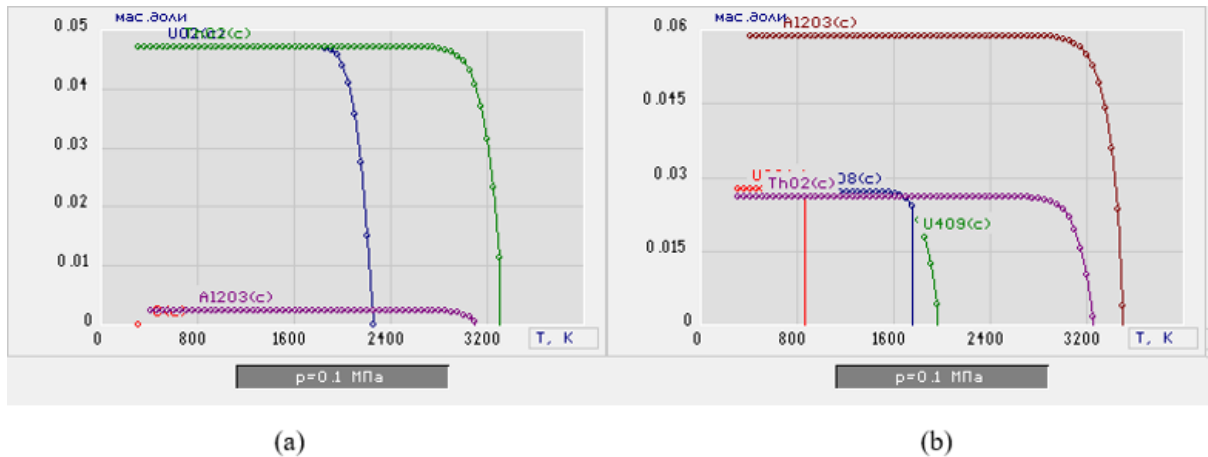


Fig. 2. Correlation of the composition of the main products based on acetone on temperature after plasma treatment at $\alpha=0.5$ and mass fraction of air 55% (a) and 57% (b). Al_2O_3 5%, WONS-17

Table 1

WONS indicators

WONS, №	air, %	UO ₂	U ₃ O ₈	U ₄ O ₉	UO ₃	ThO ₂	MgO	Al ₂ O ₃	C	Q _{Is} , MJ/kg	T _{ad} , K	E _{un} , MJ/kg
1	57	+	-	-	-	+	+	-	-	5.44	1602	19.83
5	57	+	-	-	-	+	+	-	-	5.42	1591	19.98
9	57	+	-	-	-	+	+	-	-	5.40	1580	20.14
13	57	+	-	-	-	+	+	-	-	5.39	1569	20.30
17	55	+	-	-	-	+	-	+	-	5.14	1584	17.43
21	55	+	-	-	-	+	-	+	-	5.12	1553	17.69
25	55	+	-	-	-	+	-	+	-	5.10	1559	17.84
29	55	+	-	-	-	+	-	+	-	5.08	1547	17.90

Of the 74 WONS compositions obtained, only 8 complied with the requirements that ensure their energy-efficient plasma processing in an air-plasma flow. All 8 compositions of WONS were obtained on the basis of an organic component, acetone, at $\alpha = 0.5 - 0.8$, with a mass fraction of the oxide matrix (MgO and Al_2O_3) 5% and an air content (55 and 57%).

Conclusion. The results obtained can be used to design a technology for the plasma-chemical synthesis of fuel oxide compositions of dispersed nuclear fuel for high-temperature gas-cooled reactors.

REFERENCES

1. Kleykamp H. 1999, October. Selection of materials as diluents for burning of plutonium fuels in nuclear reactors [Electronic version]. Journal of Nuclear Materials, no 1, pp. 1-11.
2. Novoselov I., Karengin A., Shamanin I., Alyukov E. & Gusev A. (2018) Plasmachemical synthesis of nanopowders of yttria and zirconia from dispersed water-salt-organic mixtures [Electronic version]. AIP Conference Proceedings, pp. 1-7.

УДК 544.773.32:547.563:615.22:615.451.23

**РАЗРАБОТКА ЭМУЛЬСИОННОЙ ЛЕКАРСТВЕННОЙ ФОРМЫ
2,6-ДИИЗОБОРНИЛ-4-МЕТИЛФЕНОЛА: СКРИНИНГ КОМПОНЕНТОВ,
ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И АПРОБАЦИЯ IN VIVO**

А.П. Лакеев^{1,2}

Научный руководитель: к.б.н. Е.А. Яновская^{1,2}

¹Национальный исследовательский Томский государственный университет,

Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, 634050

²НИИ фармакологии и регенеративной медицины имени Е.Д. Гольдберга,

Россия, г. Томск, пр. Ленина, 3, 634028

E-mail: lakeevs@mail.ru

**DEVELOPMENT OF AN EMULSION DOSAGE FORM
OF 2,6-DIISOBORNYL-4-METHYLPHENOL: COMPONENTS SCREENING, PHYSICOCHEMICAL
PROPERTIES AND IN VIVO TESTING**

A.P. Lakeev^{1,2}

Scientific Supervisor: PhD. E.A. Yanovskaya^{1,2}

¹Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin str., 36, 634050

²Goldberg Research Institute of Pharmacology and Regenerative Medicine, Russia, Tomsk, Lenin str., 3, 634028

E-mail: lakeevs@mail.ru

Abstract. *Dibornol (2,6-diisobornyl-4-methylphenol, IBP) is a semi-synthetic phenolic antioxidant with cardio-, neuro-, and retinoprotective properties; therefore, it has attracted considerable attention in recent years in Russia. Nevertheless, the drug had low bioavailability after oral administration due to its insufficient gastric residence time, low permeability, and water-solubility ($\log P = 8.14$). It is well known that emulsions are considered as one of the most promising encapsulation and delivery systems for such compounds. Hence, the aim of the present study was to develop an oil-in-water microemulsion that contained lauryl alcohol ethoxylate 24 moles as a surfactant and ethyl alcohol as a co-surfactant to enhance the oral absorption of IBP. The prepared microemulsion was evaluated for its particle size, viscosity, and stability (thermo- and long-term stability, stability after dilution with simulated gastric fluid). The obtained microemulsion had a particle size of <100 nm. Stability testing indicated that this microemulsion was stable at room temperature and at 37°C for at least 31 days. The results of pharmacokinetic studies showed that C_{\max} and AUC_{0-72} parameters increased by 2 and 2.7 times for microemulsion compared to the oil dosage form. As a result, the IBP relative bioavailability also increased by 273%. Thus, in this study, the prospects of using microemulsion to obtain IBP dosage form with enhanced oral bioavailability were demonstrated.*

Введение. В настоящее время наблюдается значительный рост числа научных публикаций, посвященных природным и синтетическим фенольным антиоксидантам. В частности, среди синтетических структур особое внимание уделяется классу пространственно-затрудненных фенолов [1]. Одним из таких соединений является 2,6-диизоборнил-4-метилфенол (ИБФ, рис. 1) – полусинтетическая

молекула, полученная в институте химии Коми НЦ УрО РАН. Несмотря на выраженную антиоксидантную активность [2] и реализуемые вследствие этого кардио-, нейро- и ретинопротекторные свойства, соединение продемонстрировало низкую величину абсолютной биодоступности после внутрижелудочного введения в водно-крахмальную суспензию крысам (1.5 % при однократной дозе 200 мг/кг) [3]. Однако замена водной дисперсионной среды на масляную приводила к ее возрастанию до 11.9 % (200 мг/кг, однократно) [3]. Полученные результаты указывают на перспективность разработки и создания лекарственной формы ИБФ, инкапсулированного в водно-масляную матрицу.

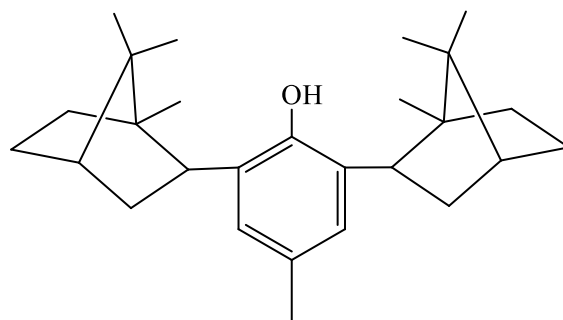


Рис. 1. Структурная формула 2,6-диизоборнил-4-метилфенола

Цель настоящей работы – получение эмульсионной лекарственной формы ИБФ типа «масло в воде» с оценкой ее физико-химических свойств и биодоступности после перорального введения крысам.

Экспериментальная часть. Использовали субстанцию ИБФ (содержание основного вещества не менее 99.00 %), сверхчистую воду (тип I), жирные кислоты подсолнечного масла (выделены из пищевого рафинированного подсолнечного масла методом перегонки), этиловый спирт (95 %), этоксилат лаурилового спирта с 24 моль этиленоксида. Состав выделенных жирных кислот подсолнечного масла устанавливали предварительно методом тандемной газовой хромато-масс-спектрометрии.

Первоначальный скрининг компонентов включал в себя различные неионогенные поверхностно-активные вещества, разрешенные к применению в пищевой и фармацевтической промышленности (этоксилаты жирных спиртов и глицеридов, Твин 80), а также ряд таких растительных масел, как оливковое, кунжутное, льняное, кедровое, миндальное, персиковое, тыквенное, подсолнечное, виноградной косточки, в том числе жирные кислоты таллового, оливкового и подсолнечного масел.

Оптимальный состав микроэмульсионной лекарственной формы ИБФ устанавливали путем построения и анализа фазовых диаграмм для систем «жирные кислоты подсолнечного масла–поверхностно-активное вещество/ C_2H_5OH –вода».

При изучении физико-химических свойств микроэмульсии оценивали следующие параметры: размер частиц, вязкость, долговременная стабильность (31 день при комнатной температуре и 37° С), термостабильность, стабильность при разбавлении искусственным желудочным соком. Все эксперименты проводились при непосредственной инкапсуляции ИБФ.

Апробацию предложенной лекарственной формы ИБФ проводили на крысах-самцах линии Wistar (280 ± 20 г, $n = 9$). Животных предварительно разделяли на две равные группы, катетеризировали и затем вводили им внутрижелудочно ИБФ в масляной и эмульсионной формах в однократной дозе 10 мг/кг. Забор крови осуществляли до и после введения соединения через определенные временные интервалы

($n = 11$). Образцы крови центрифугировали (2000 g, 15 мин), отбирали полученную плазму и хранили при -80°C до проведения анализа предварительно валидированным методом tandemной жидкостной хромато-масс-спектрометрии.

Расчет фармакокинетических параметров ИБФ в плазме крови крыс проводили модельно-независимым методом с использованием программного обеспечения Phoenix WinNonlin (Certara, США).

Результаты. В качестве исходных компонентов для получения эмульсионной лекарственной формы ИБФ использовали воду, жирные кислоты подсолнечного масла, токсилат лаурилового спирта с 24 моль этиленоксида и этиловый спирт. Выбор указанной масляной фазы обусловлен наибольшей растворимостью в ней ИБФ (175 ± 9 мкг/мл). Поверхностно-активное вещество выбрано по результатам теста на солюбилизующую способность относительно жирных кислот подсолнечного масла, а сопутствующее поверхностно-активное вещество – из соображений широкого использования этанола для приготовления лекарственных форм. Соотношение поверхностно-активного вещества и сопутствующего поверхностно-активного вещества составило 1:1 (по массе).

Микроэмульсия представляла собой прозрачную, термодинамически стабильную однофазную систему с размером частиц около 25 нм. Изучение термостабильности показало, что нижняя температурная граница ее устойчивости составляет 10°C (при достижении данной температуры наблюдалось появление выраженной опалесценции, свидетельствующей о распаде однофазной системы). Касаемо верхней границы температурной устойчивости, то разрушения микроэмульсии не происходило даже при достижении 80°C .

Фармакокинетические исследования описанной микроэмульсионной лекарственной формы продемонстрировали выраженное увеличение относительной биодоступности ИБФ на 273 % по сравнению с его масляной формой. Так, параметры $C_{\text{макс}}$ и AUC_{0-72} превышали аналогичные в случае использования только жирных кислот подсолнечного масла в качестве носителя в 2 и 2.7 раз соответственно.

Заключение. Полученные в настоящей работе результаты свидетельствуют о перспективности использования разработанной микроэмульсионной лекарственной формы 2,6-диизоборнил-4-метилфенола для повышения его биодоступности при пероральном приеме.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 22-25-00575; <https://rscf.ru/project/22-25-00575/>).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Зиятдинова Г.К., Будников Г.К. Природные фенольные антиоксиданты в биоаналитической химии: состояние проблемы и перспективы развития // Успехи химии. – 2015. – Т. 84, № 2. – С. 194–224.
2. Чукичева И.Ю., Буравлев Е.В., Федорова И.В., Борисенков М.Ф., Кучин А.В. Антиоксидантные свойства терпенофенолов // Изв. АН. Сер. хим. – 2010. – № 12. – С. 2220–2224.
3. Яновская Е.А. Фармакокинетика 4-метил-2,6-диизоборнилфенола: автореф. дис. ... канд. биол. наук. – Томск, 2016. – 22 с.

УДК 544.556.1

**ОКИСЛЕНИЕ БЕНЗОЛА КИСЛОРОДОМ В ПЛАЗМЕ БАРЬЕРНОГО РАЗРЯДА: ВЛИЯНИЕ
ТЕМПЕРАТУРЫ СТенок РЕАКТОРА**

А. В. Лещик

Научный руководитель: д.х.н., С. В. Кудряшов

Институт химии нефти СО РАН,

Россия, г. Томск, пр. Академический 4, 634055

E-mail: ms.leshchik7@mail.ru

**OXIDATION OF BENZENE BY OXYGEN IN A BARRIER DISCHARGE PLASMA: INFLUENCE
OF THE REACTOR WALL TEMPERATURE**

A.V. Leshchik

Scientific Supervisor: Dr. S.V. Kudryashov

Institute of Petroleum Chemistry SB of the RAS, Russia, Tomsk, Akademicheskii ave., 4, 634055

E-mail: ms.leshchik7@mail.ru

***Abstract.** The regularities of direct oxidation of benzene to phenol by oxygen in barrier discharge plasma at different temperatures of the plasma-chemical reactor have been studied. The main product of the synthesis is phenol, as well as a small amount of dihydric phenols (hydroquinone and pyrocatechol). It is shown that the control of the reactor temperature during the oxidation of benzene in the barrier discharge plasma is expedient for controlling both the benzene conversion and the composition of the reaction products.*

Введение. В предыдущей работе по окислению бензола воздухом в плазме барьерного разряда (БР) [1] продемонстрировано влияние температуры стенок реактора на конверсию и состав продуктов реакции (фенолы). Данная работа является продолжением исследования по изучению зависимости конверсии и селективности образования продуктов реакции окисления бензола от температуры стенок реактора. Теперь в качестве окисляющего газа выбрали кислород. Результаты исследования будут полезны при моделировании плазмохимических процессов с участием углеводородов, в том числе для разработки технологий конверсии углеводородсодержащего сырья с применением плазмохимии.

В данной работе приведены результаты изучения закономерностей прямого окисления бензола в фенол в плазме БР при различной температуре плазмохимического реактора.

Экспериментальная часть. Эксперименты проводились на установке (рисунок 1) с вертикально расположенным проточным плазмохимическим реактором, который имел коаксиальную конструкцию с разрядной зоной длиной 11 см и объемом $\sim 7,3$ см³. Расход бензола составлял 0,26 см³/мин, кислорода – 60 см³/мин. Время контакта парогазовой смеси с разрядной зоной реактора составило 10,5 с. Давление – атмосферное. Частота повторения импульсов напряжения равнялась 400 Гц. Активная мощность БР была рассчитана и составила 1,8 Вт. Основным продуктом окисления бензола является фенол (до 77,3 % мас.), в незначительном количестве обнаружены двухатомные фенолы (преимущественно гидрохинон). Также обнаружены *o*-гидроксибифенил, бифенил и другие соединения. Конверсия бензола за один проход парогазовой смеси (бензол и

кислород) через реактор составила 0,7 % мас. Температуру стенок реактора варьировали в диапазоне от 10 °С до 40 °С. Подробная схема установки представлена в работе [2].

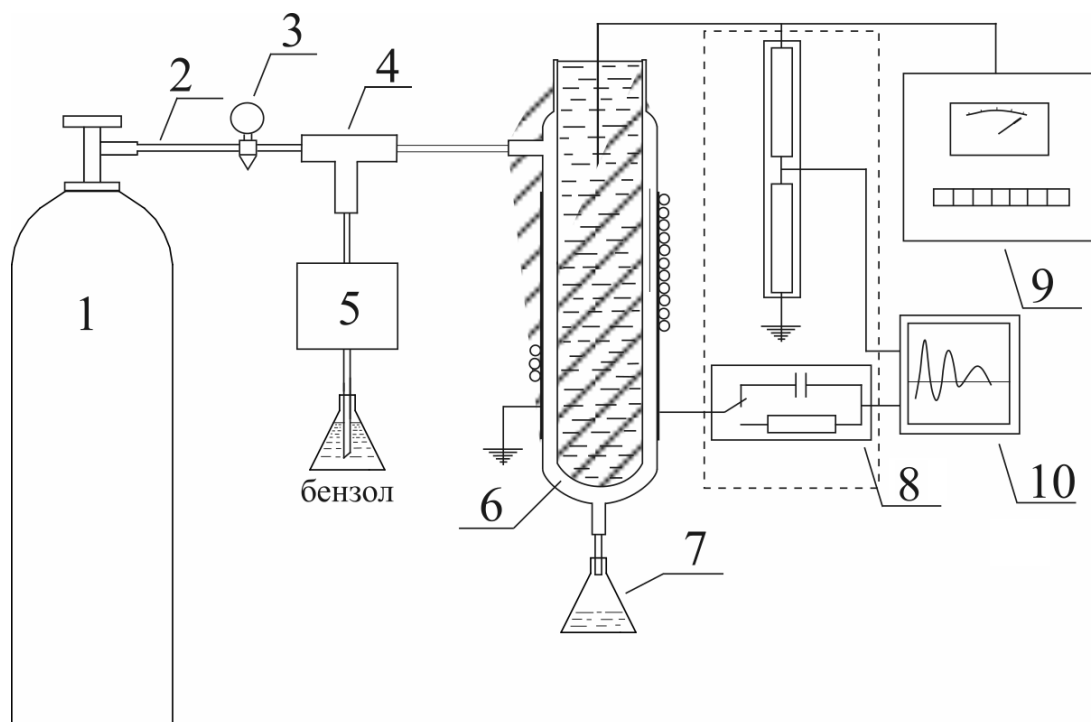


Рис. 1. Схема экспериментальной установки с плазмохимическим реактором:

1 – газовый баллон с кислородом, 2 – газовая линия, 3 – регулировочный вентиль, 4 – смеситель, 5 – перистальтический насос, 6 – реактор, 7 – приёмник, 8 – система регистрации электрических параметров эксперимента, 9 – высоковольтный генератор, 10 – осциллограф

Результаты. Конверсия бензола при окислении кислородом рассчитана за один проход исходной смеси через газоразрядный промежуток реактора. При изменении температуры стенок реактора с 10 °С до 40 °С конверсия бензола возрастает с 0,2 % мас. до 0,4 % мас., что соответствует энергозатратам 45 и 27 кВт·ч/кг.

Установлено, что при окислении бензола кислородом содержание фенола и пирокатехина в смеси практически не изменяется. Увеличение температуры окисления бензола кислородом приводит к росту содержания гидрохинона в смеси продуктов реакции на 8 % мас. (рисунок 2).

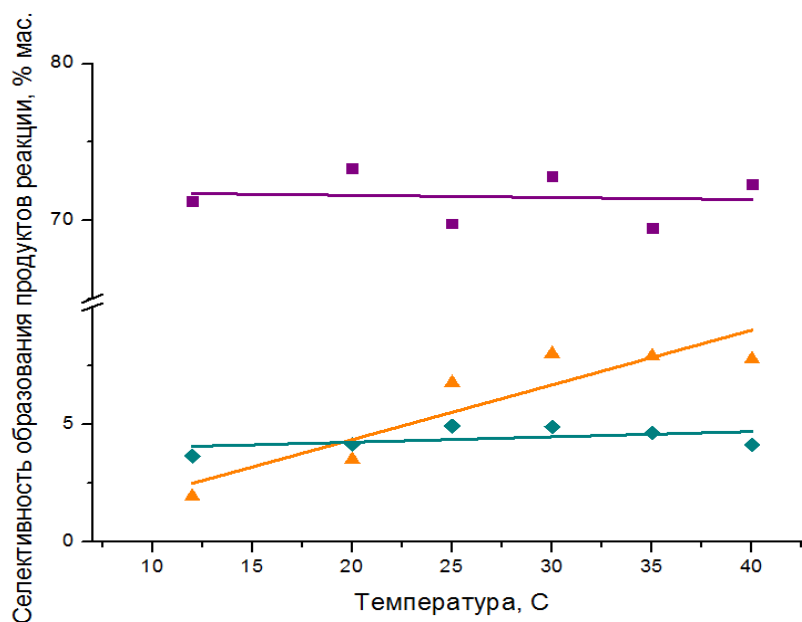


Рис. 2. Зависимость содержания фенола, пирокатехина и гидрохинона в смеси продуктов окисления бензола от температуры реактора при его окислении кислородом в БР:

- – содержание фенола в смеси продуктов реакции,
- ▲ – содержание гидрохинона в смеси продуктов реакции,
- ◆ – содержание пирокатехина в смеси продуктов реакции

Заключение. Показано, что контроль температуры стенок реактора при окислении бензола кислородом в плазме БР целесообразен для управления селективностью образования продуктов реакции. При изменении температуры стенок реактора с 10 °С до 40 °С конверсия бензола возрастает с 0,2 % мас. до 0,4 % мас., что соответствует энергозатратам 45 и 27 кВт·ч/кг.

Исследование выполнено в рамках государственного задания ИХН СО РАН, финансируемого Министерством науки и высшего образования Российской Федерации, проект FWRN-2021-0003.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Лещик А. В., Очердько А. Н., Кудряшов С. В., Рябов А. Ю., Петренко Т. В. Прямое окисление бензола в фенол в реакторе с барьерным разрядом: влияние температуры реактора // Вестник Томского государственного университета. Химия. – 2022. – № 27. – С. 54-62.
2. Очердько А. Н., Кудряшов С. В., Рябов А. Ю., Лещик А. В. Прямое окисление бензола в фенол в реакторе с барьерным разрядом // Химия высоких энергий. – 2022. – Т. 56., № 4. – С. 300-304.

УДК 669.141.24:620.197.3

**ПРИМЕНЕНИЕ ИНГИБИТОРОВ С НАНОЧАСТИЦАМИ ОКСИДА ЦИНКА
ДЛЯ ВЫСОКОУГЛЕРОДИСТОЙ СТАЛИ В КОРРОЗИОННЫХ СРЕДАХ**

Х. Ли

Научный руководитель: доцент, О.В. Дубинина

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050

E-mail: lh0871@foxmail.com

**APPLICATION OF ZINC OXIDE NANOPARTICLES INHIBITORS FOR HIGH-CARBON STEEL
PROTECTION IN CORROSION MEDIA**

H. Li

Scientific Supervisor: Assoc. Prof., O.V. Dubinina

Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenina str., 30, 634050

E-mail: lh0871@foxmail.com

***Abstract.** This work aims to evaluate the corrosion protection effect of zinc oxide nanoparticles, pectin and thiourea on high carbon steel in different corrosion media. And under the action of pectin and thiourea, the change of the corrosion inhibition performance of zinc oxide nanoparticles. The study was carried out by two methods, gravimetric method and voltammetric method. The research results show that the three types of corrosion inhibitors have slowing effect on the corrosion process of the steel in the mixture of hydrochloric acid and nitric acid, 1M HCl and 1M NaCl. Existence of pectin component can strengthen the performance of zinc oxide nanoparticles in neutral medium, and the thiourea component can strengthen its performance in acidic medium. It is worth noting that in a high-concentration corrosive environment (such as hydrochloric acid: nitric acid: water = 2:3:5), the presence of pectin and thiourea will reduce the corrosion inhibition performance of zinc oxide nanoparticles.*

Введение. Согласно мировой оценке, затраты на коррозию в 2022 году составили 2505 миллиардов долларов США – 3,4 % мирового ВВП [1]. Поэтому исследования по защите металлов от коррозии чрезвычайно важны. Одним из эффективных методов защиты металлов от коррозии является применение ингибиторов.

Наночастицы металлов и их оксиды эффективно контролируют процесс коррозии за счет адсорбции на поверхности металла. В работе [2] в качестве ингибиторов коррозии выступают наночастицы оксида цинка для углеродистой стали. Тиомочевина является высокоэффективным ингибитором коррозии, который в настоящее время привлекает большое внимание [3], а пектин – экологически безопасным природным соединением [4], и эти два вещества обладают большим потенциалом, как ингибиторы коррозии.

Целью данной работы является оценка защитного действия ингибиторов коррозии, содержащих наночастицы оксида цинка, на сталь У8А в различных коррозионных средах.

Экспериментальная часть. Защитное действие ингибиторов коррозии на основе наночастиц оксида цинка в коррозионных средах оценивали методами гравиметрии и вольтамперометрии. Состав ингибиторов коррозии: 1. Массовая доля 0,15 % наночастиц ZnO; 2. Массовая доля 0,15 % наночастиц ZnO + 0,5 % пектина; 3. Массовая доля 0,15 % наночастиц ZnO + 0,5 % тиомочевины. Образец У8А для метода гравиметрии представляет собой металлическую пластинку размером 2×2 см². Площадь поверхности электрода исследуемой стали для метода вольтамперометрии – 0,25 см².

Метод гравиметрии. Ускоренные коррозионные испытания проводились в среде: HNO₃:HCl:H₂O (3:2:5). Исследуемые образцы стали помещали в коррозионную среду и фиксировали изменение ее веса каждые пять минут. Полученные данные были обработаны с помощью программы для численного анализа данных и построения графиков «Origin».

Метод вольтамперометрии. Регистрацию вольтамперных кривых осуществляли в трехэлектродной ячейкой на потенциостате CorrTest CS310. В качестве фоновых электролитов использовали 0,1 М HCl и 0,1 М NaCl. В качестве вспомогательного электрода и электрода сравнения – насыщенные хлоридсеребряные электроды. Регистрацию кривых осуществляли в диапазоне от -0.3 до +0.3 В, скорость развертки потенциала 10 мВ/с. Ингибиторы коррозии наносили методом втирки.

Результаты.

Гравиметрические испытания.

На рисунке 1 представлены результаты ускоренных коррозионных испытаний образцов стали У8А с обработкой ингибитором и без нее. Наибольшей эффективностью ингибирования коррозии обладают наночастицы оксида цинка. Более того, показано, что все три типа ингибитора замедляют процесс коррозии.

Потенциодинамические испытания.

Результаты потенциодинамических испытаний представлены на рисунке 2. Все ингибиторы способны замедлять процесс коррозии. Для среды 0,1 М HCl ингибитор наночастицы ZnO с тиомочевинной снижает скорость коррозии в наибольшей степени. Согласно диаграмме Тафеля, только катодная плотность тока для ZnO с тиомочевинной существенно снижается, а коррозионный потенциал сдвигается в отрицательную сторону. Это показывает, что ZnO с тиомочевинной может достигать эффекта ингибирования коррозии, контролируя катодную реакцию в среде 0,1 М HCl.

Для среды 0,1 М NaCl ингибитор наночастицы ZnO с пектином снижает скорость коррозии в наибольшей степени. Диаграмма Тафеля показывает, что только ZnO с тиомочевинной могут снизить катодную плотность тока, но в очень незначительной степени. Что касается анодной плотности тока, то все три ингибитора коррозии могут значительно ее снизить, причем ZnO с пектином имеет наибольшее снижение. Это показывает, что в среде 0,1 М NaCl все три ингибитора коррозии достигают подавления коррозии, контролируя процесс анодной реакции. Кроме того, наблюдается положительный сдвиг

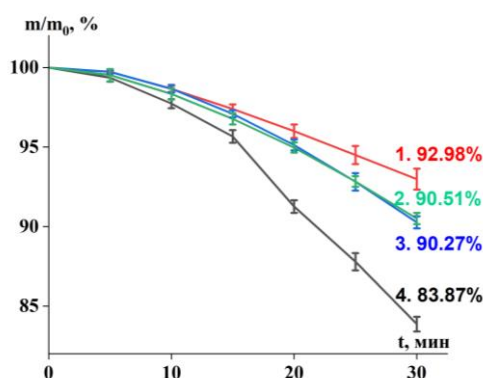


Рис. 1. Кривые потери массы стали У8А в смеси HNO₃:HCl:H₂O (3:2:5): 1 – наночастицы ZnO; 2 – ZnO с тиомочевинной 3 – ZnO с пектином; 4 – без ингибитора

коррозионного потенциала. Можно предположить, что эффект ингибирования коррозии наночастицами ZnO обусловлен образованием тонкой пленки на поверхности металла.

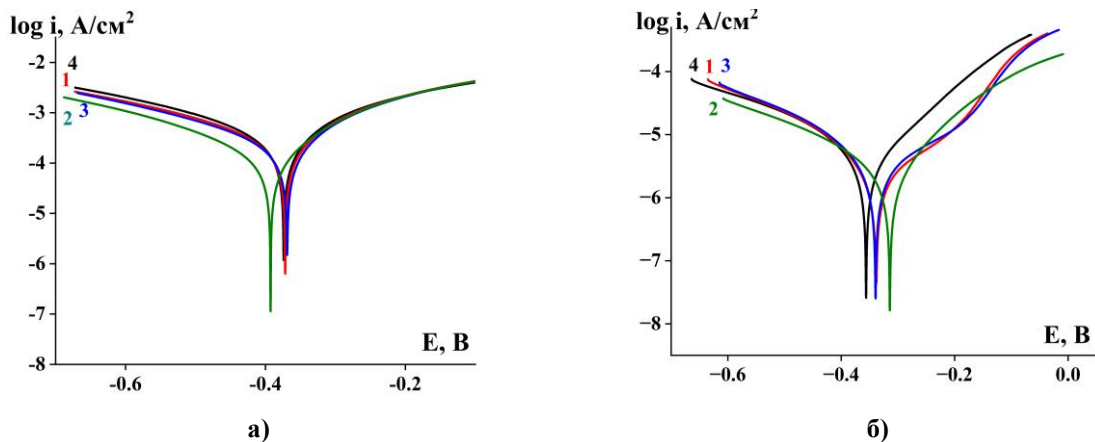


Рис. 2. Потенциодинамические кривые стали У8А (а – 0,1 М НСl, б – 0,1 М NaCl).

1 – наночастицы ZnO; 2 – ZnO с тиомочевинной 3 – ZnO спектином; 4 – без ингибитора

Заключение. Защитное действие ингибиторов коррозии на основе наночастиц оксида цинка для высокоуглеродистой стали У8А в агрессивных средах оценивали методами гравиметрии и вольтамперометрии. Согласно полученным данным, можно предположить, что:

1. Наночастицы ZnO подавляют коррозию, образуя защитную пленку.
2. Механизм ингибирования коррозии ZnO с пектином аналогичен таковому у ZnO, но наличие пектина может сделать структуру защитной пленки более плотной, замедляя процесс растворения металла.
3. В 0,1М НСl тиомочевина, вероятно, контролирует катодный процесс путем взаимодействия с НСl. В 0,1М NaCl защитный механизм основан на взаимодействии наночастиц ZnO с поверхностью металла.

Работа выполнена при частичной поддержке Госзадания «Наука» номер 075-03-2023-105 на оборудовании ЦКП НОИЦ НМНТ ТПУ, поддержанного проектом Минобрнауки России № 075-15-2021-710.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. NACE. Assessment of Global Cost of Corrosion. – 2013. [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://impact.nace.org/economic-impact.aspx>.
2. Hasnidawani J., Hassan N., Norita H., Samat N., Bonnia N., Surip S. ZnO Nanoparticles for Anti-Corrosion Nanocoating of Carbon Steel // Materials Science Forum. – 2017. – Vol. 894. – Н. 76–80.
3. Quy Huong, Dinh and Duong, Tran and Nam, Pham Cam. Effect of the Structure and Temperature on Corrosion Inhibition of Thiourea Derivatives in 1.0 M HCl Solution // ACS Omega. – 2019. – Vol. 4. – P. 14478-14489.
4. Saviour A., Umoren, Ime B., Obot A., Madhankumar, Zuhair M. Performance evaluation of pectin as ecofriendly corrosion inhibitor for X60 pipeline steel in acid medium: Experimental and theoretical approaches // Carbohydrate Polymers. – 2015. – Vol. 124. – P. 280-291.

УДК 549.6: 547.1: 544.4

СИНТЕЗ ПРОПИЛЕНКАРБОНАТА ИЗ ПРОПИЛЕНОКСИДА И CO₂ В ПРИСУТСТВИИ ЦЕОЛИТОПОДОБНЫХ ИМИДАЗОЛАТНЫХ КАРКАСОВ: ЭФФЕКТ СТРУКТУРЫ И ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВАИ.А. Лукоянов, М.Н. Тимофеева, В.Н. Панченко, К.И. Шефер, М.С. Мельгунов

Институт катализа СО РАН

Россия, Новосибирск, пр. Ак. Лаврентьева, 5, 630090

E-mail: lukoyanov@catalysis.ru**SYNTHESIS OF PROPYLENE CARBONATE FROM PROPYLENE OXIDE AND CO₂ IN THE PRESENCE OF ZEOLITIC IMIDAZOLATE FRAMEWORKS: EFFECT OF STRUCTURE AND CHEMICAL COMPOSITION**I.A. Lukoyanov, M.N. Timofeeva, V.N. Panchenko, K.I. Shefer, M.S. Mel'gunov

Boreskov Institute of Catalysis, Russia, Novosibirsk, Pr. Lavrentieva, 5, 630090

E-mail: lukoyanov@catalysis.ru

Abstract. The catalytic properties of Zn- and Co-containing zeolitic imidazolate frameworks (Zn-ZIFs and Co-ZIFs) in the cycloaddition of CO₂ to propylene oxide in the presence of [n-Bu₄N]Br as a co-catalyst at 353 K and a CO₂ pressure of 0.8 MPa were studied. The main focus of the work was to investigate their catalytic behavior in terms of structure-property-activity relationship. It was shown that the activity of Zn-containing binary systems is higher than that of Co-formed systems. It was found that the activity of mixed Zn,Co-ZIFs decreased with increasing Co content in their composition. The obtained correlations were related to the difference in the number of active centers and their availability to the reagents, which can be tuned by changing the structure and chemical composition of ZIFs.

Введение. Пропилен карбонат (ПК), является важным продуктом химической промышленности, широко применяемым в лазерной технике в качестве охлаждающей жидкости, а также в качестве мономеров для синтеза биоразлагаемых полимеров. Реакция циклоприсоединения CO₂ к пропиленоксиду (ПО) (рис. 1) является одним из экологически чистых способов его получения. В литературе предложены различные гетерогенные каталитические материалы, среди которых особое место занимают цеолитоподобные имодазолатные каркасы (ЦИК) [1]. Благодаря своим уникальным структурным, текстурным и физико-химическим свойствам они позволяют получать ПК с высоким выходом и селективность выше 95 + % при 25-120 °С и давление CO₂ ниже 1 МПа. Анализ, приведенных в литературе данных, указывает на возможность регулирования скорости данной реакции путем направленного изменения химического состава и структуры ЦИК.

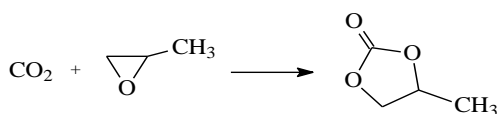


Рис. 1. Схема синтеза пропиленкарбоната из пропиленоксида и CO₂

Целью данной работы было установление влияния химического состава, структурных и текстурных свойств ЦИК на их каталитические свойства в реакции синтеза пропилен карбоната из пропиленоксида и CO_2 , а также оценке потенциала Co, Zn-ЦИК для дальнейшего их использования в катализе CO_2 . Для этого были синтезированы и исследованы Co-, Zn- и смешанные Zn, Co-ЦИК, такие как MAF-6(Zn)/MAF-6(Co), MAF-5(Zn)/MAF-5(Co), ZIF-8 (Zn)/ZIF-67(Co) и смешанный ZIF-8(Zn)/ZIF-67(Co) (Zn, Co- ЦИК, Zn: Co - 100:0, 75:25, 50:50 и 25: 75 ат./ат.).

Экспериментальная часть. MAF-6(Zn)/MAF-6(Co), MAF-5(Zn)/MAF-5(Co), ZIF-8 (Zn)/ZIF-67(Co) и смешанный ZIF-8(Zn)/ZIF-67(Co) (Zn, Co- ЦИК, Zn: Co - 100:0, 75:25, 50:50 и 25: 75 ат./ат.) были получены согласно методов, описанных в работе [1, 2].

Co-, Zn- и смешанные Zn, Co-ЦИК были охарактеризованы комплексом физико-химических методов (ЭСДО, ИК с использованием CDCl_3 в качестве молекулы-зонда, РФА, низкотемпературной адсорбцией азота, СЭМ) [1, 2].

Каталитические свойства полученных материалов были изучены в автоклаве при температуре 80 °C и 8 МПа CO_2 . Продукты реакции анализировали методом газовой хроматографии [1, 2].

Результаты. Исследование каталитические свойства Zn- и Co-содержащих ЦИК в реакции циклоприсоединения CO_2 к пропилен оксиду (рис. 1) показало, что ПК был основным продуктом с селективностью 99% в присутствии всех изученных ЦИК (таблица 1). Добавление [ТВА]Br к ЦИК в качестве со-катализатора увеличивало скорость реакции. Каталитические свойства Zn- и Co-содержащих ЦИК сравнивали в оптимальных условиях, когда массовое соотношение ЦИК/[ТВА]Br равном 1/1.

Таблица 1

Реакция пропилен оксида с CO_2 в присутствии ЦИК^a

№	ЦИК	Конверсия ПО, (%)	Селективность ПК, (%)
1	[ТВА]Br	< 1	
2	[ТВА]Br (50 мг)	5.1	> 99
3	MAF-5(Zn) ^б	8.3	> 99
4	MAF-5(Zn)	67.3	> 99
5	MAF-5(Co)	62.5	> 99
6	MAF-6(Zn) ^б	22.3	> 99
7	MAF-6(Zn)	80.5	> 99
8	MAF-6(Co)	65.2	> 99
9	ZIF-8	67.9	> 99
10	Zn,Co-ZIF(25/75)	63.6	> 99
11	Zn,Co-ZIF(50/50)	60.3	> 99
12	Zn,Co-ZIF(75/25)	51.4	> 99
13	Zn,Co-ZIF(75/25)	58.9	> 99
14	ZIF-67(Co)	55.4	> 99

[a] Условия эксперимента: 24 ммоль пропилен оксида, 0,8 МПа CO_2 (при комнатной температуре), 50 мг катализатора, 50 мг [ТВА]Br, 80 °C, 5 ч. [б] Без введения [ТВА]Br в реакционную смесь

Заключение. Установлено, что активность Zn-содержащих материалов была выше по сравнению с Co-образованными материалами. Содержание Co в структуре смешанных Zn,Co-ЦИК влияло на их активность. С увеличением содержания Co их активность снижалась, что было связано с изменением (а) доступности активных центров для реагентов и (б) силой взаимодействия CO_2 и пропиленоксида с активными центрами. Было обнаружено, что каталитическая эффективность Zn-ЦИК улучшается с

увеличением размера отверстия пор из-за легкой диффузии гостевой молекулы и доступности активного центра для реагента (рис. 2).

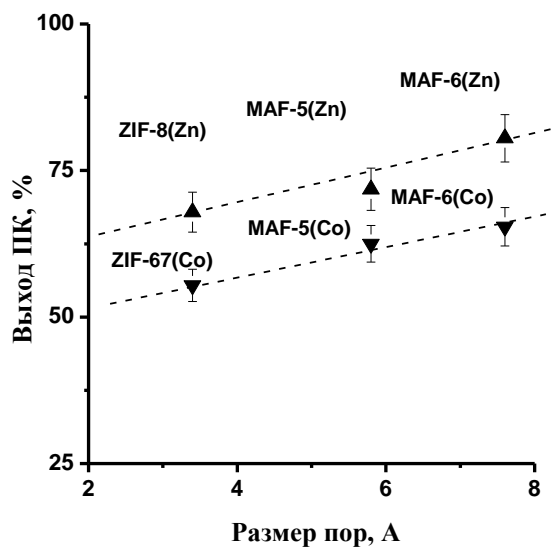


Рис.2. Зависимость выхода ПК от размера пор Zn-ЦИК and Co-ЦИК

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Fukuoka S., Kawamura M., Komiyama K., Tojo M., Hachiya H., Hasegawa K., Aminaka M., Okamoto H., Fukawa I., Konno S. A novel non-phosgene polycarbonate production process using by-product CO₂ as starting material // Green Chemistry. – 2003. – Vol. 5., No.5. – P. 497-507.
2. Timofeeva M.N., Lukoyanov I.A., Panchenko V.N., Shefer K.I., Mel'gunov M.S., Bhadra B.N., Jung S.H. Tuning the catalytic properties for cycloaddition of CO₂ to propylene oxide on zeolitic-imidazolate frameworks through variation of structure and chemical composition, // Molecular Catalysis. – 2022. – Vol. 529. – P. 112530.

УДК 54.052

**ПОЛУЧЕНИЕ pH-ЧУВСТВИТЕЛЬНЫХ ХИТОЗАН/ПОЛИВИНИЛОВЫЙ СПИРТ
ДЛЯ АДРЕСНОЙ ДОСТАВКИ ЛЕКАРСТВ**Д.Н. Лыткина, Р.Т. Садыков

Научный руководитель: доцент, д.ф.-м.н. И.А. Курзина

Национальный исследовательский Томский государственный университет,

Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, 634050

E-mail: darya-lytkina@yandex.ru**PRODUCTION OF pH-SENSITIVE CHITOSAN/POLYVINYL ALCOHOL FOR TARGETED
DRUG DELIVERY**D.N. Lytkina, R.T. Sadykov

Scientific Supervisor: Assoc. Prof., Dr., I.A. Kurzina

Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin str., 36, 634050

E-mail: darya-lytkina@yandex.ru

***Abstract.** This work is devoted to the preparation of pH-sensitive chitosan/polyvinyl alcohol systems for targeted drug delivery and the study of swelling properties. The object of the study is hydrogels of polyvinyl alcohol and chitosan and polyvinyl alcohol radiated in mass ratios of 80/20, 60/40, 40/60, 20/80. To study the properties of the obtained plates, the following methods were used: IR spectroscopy and the study of swelling properties.*

Введение. Успешная доставка лекарственных средств зависит от различных факторов, включая физико-химические характеристики средства, свойства биохимического материала, ткани-мишени и метод введения [1, 2]. Полимерные системы представляют большой потенциал для доставки лекарств. Идеальная система должна быть способна высвобождать лекарство в определенном месте. Гидрогели способны набухать в воде и образовывать нерастворимую трехмерную пространственную структуру, находящуюся в равновесии с водой [3]. Синтетические гидрогели, созданные для использования в медицине, обладают оптимальными механическими свойствами, а некоторые природные гидрогели имеют уникальные свойства. Например, хитозан обладает антибактериальной активностью. Смешивание синтетических и природных полимеров может решить проблему отсутствия желаемых функциональных свойств у многих гидрогелевых биоматериалов. Чувствительность к изменению pH-значения у pH-чувствительных переносчиков лекарств связана с наличием боковых групп и регулируется несколькими факторами, включая ионный заряд, pKa, pH среды и др. Катионные полимеры, такие как хитозан, набухают в кислой среде из-за протонирования аминогрупп. При низком pH протонированные аминогруппы вызывают отталкивание и ответственны за набухание. Например, окружение опухолевой ткани имеет низкое pH вследствие анаэробного метаболизма [4].

Поливиниловый спирт (ПВС) – водорастворимый синтетический полимер, который образует устойчивый и кристаллизующийся гидрогель методом замораживания-оттаивания [5]. Гидрогель ПВС обладает высокой механической прочностью, биосовместимостью и вязкоупругой природой, не токсичен и экономичен. Хитозан (ХТ) – это биополимер, обладающий множеством функций, так как в

его молекулах содержатся реакционно-способные группы, такие как $-\text{NH}_2$, $-\text{OH}$, $-\text{NHCOCH}_3$. Хитозан может растворяться в водной кислой среде. Протонирование группы $-\text{NH}_2$, находящейся в положении С2 повторяющегося звена D-глюкозамина, приводит к тому, что полисахарид в кислой среде превращается в полиэлектролит [6]. Он способен образовывать полиэлектролитные комплексы с анионными полиэлектролитами, такими как альгинат, декстрансульфат и другими [6]. Кроме того, известно, что хитозан может образовывать полимолекулярные комплексы с белковыми макромолекулами, включая инсулин, сывороточные белки и дезоксирибонуклеиновую кислоту.

Экспериментальная часть. Композиционные материалы состава ПВС/ХТ получали смешением растворов поливинилового спирта 3 мас. % и хитозана 3 мас. % (растворен в 1 % растворе уксусной кислоты) в массовых соотношениях 80/20, 60/40, 40/60, 20/80, затем смесь подвергали последовательному двукратному замораживанию по 12 часов (при $-20\text{ }^\circ\text{C}$) и оттаиванию в течение 6 часов (при комнатной температуре). Образцы сушили при температуре $60\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 24 часов до постоянного веса. Полученные образцы исследовали с использованием ИК-спектрометра Agilent Cary 630, а так же степень набухания оценивали гравиметрически. Для исследования набухания использовали буферные растворы: фосфатный буфер с $\text{pH}=7,4$ и буферный раствор с $\text{pH}=1,2$.

Результаты. Спектры композитов ПВС/ХТТ (рис. 1) характеризуются полосами, характерными для ПВС, полосами валентных колебаний, полоса при 780 см^{-1} – изгибные (маятниковые) колебания $-\text{CH}_2-$ и при 870 см^{-1} – деформационные колебания групп $-\text{CH}_2-$, полоса, расположенная при 1290 см^{-1} , соответствует деформационным (крутильным) колебаниям группы $-\text{CH}_2-$. Область $3100\text{--}3600\text{ см}^{-1}$ соответствует валентным колебаниям связей $\text{O}-\text{H}$. Для хитозана характерная полоса деформационных колебаний аминогруппы наблюдается в районе 1630 см^{-1} . Материалы композиции и ПВС/ХТ характеризуются полосами всех компонентов, входящих в их состав. Новых полос поглощения обнаружено не было, поэтому можно утверждать, что новых химических связей не обнаружено.

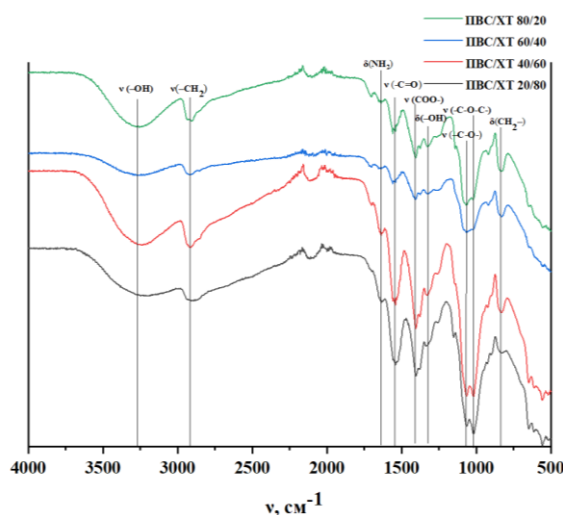


Рис. 1. ИК-спектры гидрогелей состава поливиниловый спирт/хитозан

При попытке изучить профиль высвобождения материалов ПВС/ХТ (рис. 2) выяснилось, что материал достаточно быстро растворяется как в кислой среде, так и в нейтральной несмотря на то, что, согласно литературным источникам [2], такие материалы должны долго набухать только в кислой среде. В то же время с увеличением концентрации хитозана происходит ускорение растворения.

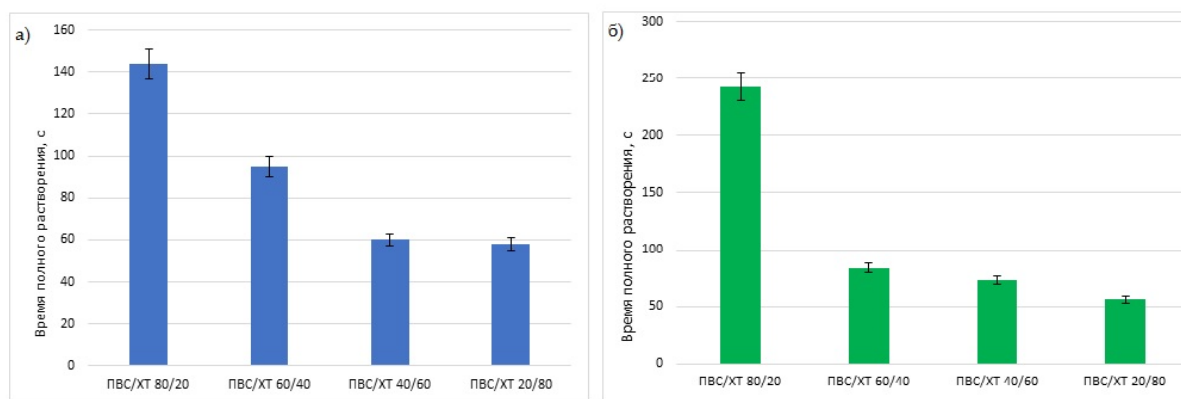


Рис. 2. Время растворения ПВС/ХТ а) при pH=7.4, б) при pH=1.2

Мы предполагаем, что этот эффект возникает из-за того, что возможно образование водородных связей между аминогруппой хитозана и гидроксильной группой ПВС, но никаких изменений в спектрах методом ИК-спектроскопии не зафиксировано.

Заключение. Получены системы на основе гидрогелей хитозан/поливиниловый спирт в соотношениях 80/20, 60/40, 40/60, 20/80 для адресной доставки лекарственных средств. С увеличением количества хитозана скорость растворения материала увеличивается как при pH = 1,2, так и при pH = 7,4. Из вышеизложенного можно сделать вывод, что системы ПВС/ХТ потенциально могут работать как pH-чувствительные системы доставки лекарственных средств, однако требуют более точного подбора концентраций компонентов в диапазоне от 60 до 80 % ПВС, т.к. в этой области происходят существенные изменения в поведении полимерных систем.

Исследование выполнено при поддержке Программы развития Томского государственного университета (Приоритет-2030).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Manish G., Vimukta S. Targeted drug delivery system: A review // Res J Chem Sci. – 2011. – Vol. 1. – № 2. – P. 135–138.
2. Wang G., Li R., Parseh B., Du G. Prospects and challenges of anticancer agents' delivery via chitosan-based drug carriers to combat breast cancer: a review. // Carbohydrate Polymers. – 2021. – Vol. 26. – P. 118192.
3. Rosiak J.M., Yoshii F. Hydrogels and their medical applications // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research. Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms. – 1999. – Vol. 151. – P. 1-4.
4. Rizwan M., Yahya R., Hassan A., Yar M., Azzahari A.D., Selvanathan V., Abouloula C.N. pH sensitive hydrogels in drug delivery: Brief history, properties, swelling, and release mechanism, material selection and applications // Polymers. – 2017. – Vol. 9. – № 4. – P. 137.
5. Lytkina D.N., Fedorishin D.A., Kalachikova P.M., Plyaskina A.A.; Babeshin A.R., Kurzina I.A. Cryo-Structured Materials Based on Polyvinyl Alcohol and Hydroxyapatite for Osteogenesis // J. Funct. Biomater. – 2021. – Vol. 12. – P. 18.
6. Li X., Xie H., Lin J., Xie W., Ma X. Characterization and biodegradation of chitosan-alginate polyelectrolyte complexes // Polymer Degradation and Stability. – 2009. – Vol. 94. – P. 1-6.

УДК 547-31/-39

**ИССЛЕДОВАНИЕ ОБРАЗОВАНИЯ ПРОСТРАНСТВЕННОЙ СЕТКИ В КРИОГЕЛЯХ
ПОЛИВИНИЛОВОГО СПИРТА**

Д.Н. Лыткина, Р.Т. Садыков

Научный руководитель: доцент, д.ф.-м.н. И.А. Курзина

Национальный исследовательский Томский государственный университет,

Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, 634050

E-mail: darya-lytkina@yandex.ru

**INVESTIGATION OF THE FORMATION OF A SPATIAL NETWORK IN
POLYVINYL ALCOHOL CRYOGELS**

D.N. Lytkina, R.T. Sadykov

Scientific Supervisor: Assoc. Prof., Dr., I.A. Kurzina

Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin str., 36, 634050

E-mail: darya-lytkina@yandex.ru

Abstract. *As a result of the studies, it was found that there are favorable values of PVA concentration (more than 7 wt.%) and the number of freeze-thaw cycles (5 cycles) for the formation of a spatial network of hydrogen bonds, which positively affects the mechanical properties of cryogels.*

Введение. Криогели поливинилового спирта (ПВС) стали многообещающим материалом для различных биомедицинских применений благодаря их уникальным свойствам, таким как высокая пористость, биосовместимость и механическая стабильность. Криогели синтезируются путем замораживания и оттаивания гидрогелей ПВС, в результате чего образуется трехмерная взаимосвязанная сеть пор [1]. Эти свойства делают криогели ПВС отличным кандидатом для использования в тканевой инженерии, доставке лекарств и заживлении ран. В последние годы исследователи исследовали использование криогелей ПВС в тканевой инженерии. Было показано, что криогели ПВС поддерживают рост и дифференцировку различных типов клеток, включая стволовые клетки, обеспечивая подходящую среду для адгезии и пролиферации клеток. Кроме того, механические свойства криогелей ПВС можно регулировать, изменяя концентрацию ПВС и циклы замораживания-оттаивания, что позволяет исследователям адаптировать свойства криогелей к конкретным требованиям тканевой инженерии.

Помимо тканевой инженерии, криогели ПВС исследовались для использования в доставке лекарств. Криогели ПВС могут поглощать большое количество воды и набухать, что позволяет им служить носителями лекарств. Исследователи показали, что криогели ПВС могут быть загружены лекарствами, такими как антибиотики, противораковые агенты и факторы роста, и высвободить их контролируемым образом в течение длительного периода времени [2, 3].

Кроме того, криогели ПВС используются для заживления ран, они могут поглощать экссудат из раны и способствовать созданию влажной среды, необходимой для заживления раны. Взаимосвязанная пористая структура криогелей ПВС также обеспечивает диффузию кислорода и питательных веществ, что может способствовать регенерации тканей. Криогели ПВС привлекают все большее внимание в

области биомедицинских приложений благодаря своим уникальным свойствам, включая высокую пористость, биосовместимость и механическую стабильность. Использование криогелей ПВС в тканевой инженерии, доставке лекарств и заживлении ран имеет большие перспективы, и необходимы дальнейшие исследования в этой области [3]. Так как формирование криогеля происходит за счёт образования водородных связей и такие свойства как модуль Юнга и температура плавления напрямую зависят от количества образованных связей, целью работы является установление какие факторы сильнее влияют на образование пространственной сетки в криогелях поливинилового спирта (концентрация ПВС или количество циклов замораживания-оттаивания).

Экспериментальная часть. Для получения криогелей были использованы растворы с концентрациями ПВС 1, 3, 5, 7, 10, 12, 15 мас.%. Полученные растворы заливали в цилиндрические формы и подвергались 1, 3, 5, 7 и 10 циклам замораживания (при $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$, 5 ч) – оттаивания (при $+20\text{ }^{\circ}\text{C}$, 5 ч) (ЗО).

Измерение прочности на сжатие и расчёт модуля Юнга производили на установке, собранной на базе Arduino Board Mega 2560 и тензодатчика при деформации образца 20 %. Измерение температуры плавления определяли как момент, когда металлическая сфера, помещенная на гель, уходила в его расплав.

Результаты. При исследовании модуля Юнга полученных образцов было установлено, что на механические свойства в равной степени влияют как концентрация, так и количество циклов ЗО (рис.1). Причём оба параметра имеют значения выше которых значение модуля Юнга увеличивается экспоненциально – концентрация 7 мас.% и 5 циклов ЗО, что может свидетельствовать о том, что эти параметры благоприятны для образования пространственной сетки криогеля.

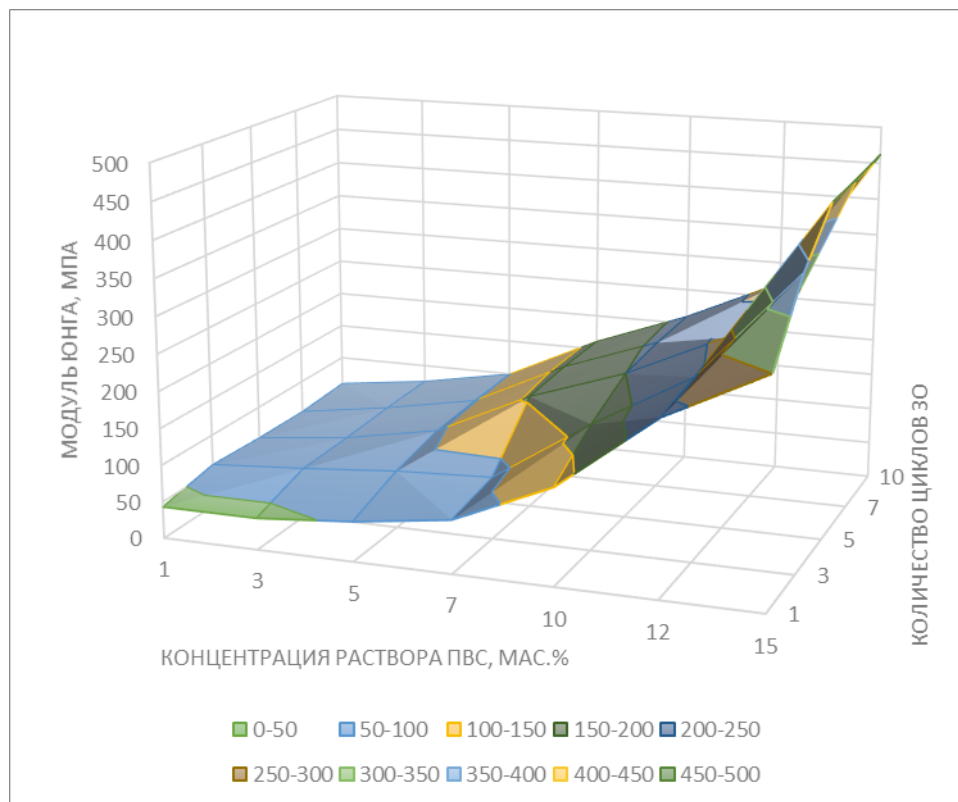


Рис. 1. Модуль Юнга криогелей ПВС

Исследование температуры плавления криогелей ПВС (рис.2) показало, что её рост в большей степени зависит от количества циклов ЗО, чем от концентрации, однако достаточным количеством может считаться 5 циклов, т.к. от этого значения происходит резкий рост температуры плавления.

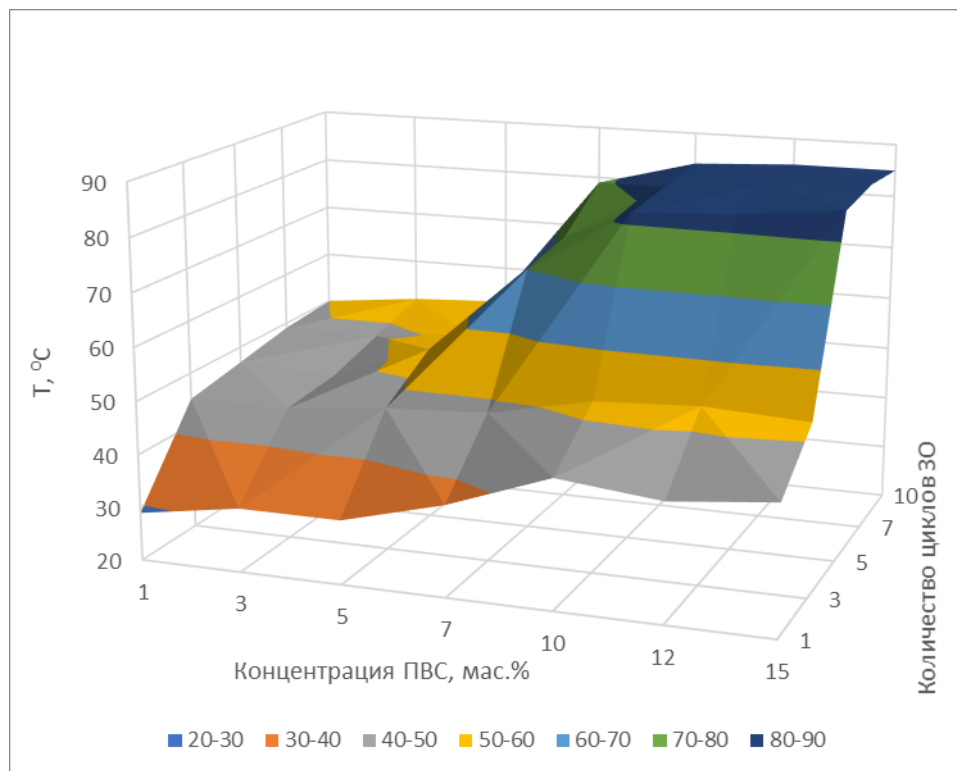


Рис. 2. Температура плавления криогелей ПВС

Заключение. В результате проведенных исследований установлено, что существуют благоприятные значения концентрации ПВС (более 7 мас.%) и количества циклов ЗО (5 циклов) для образования пространственной сетки водородных связей, что положительно сказывается на механических свойствах криогелей.

Работа выполнена при поддержке грантов Президента Российской Федерации для государственной поддержки молодых российских ученых - кандидатов наук (МК-2182.2022.1.3).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Lytkina D.N. Fedorishin D.A. Kalachikova P.M. Plyaskina A.A. Babeshin A.R. Kurzina I.A. CryoStructured Materials Based on Polyvinyl Alcohol and Hydroxyapatite for Osteogenesis // Journal of Functional Biomaterials. – 2021, – Vol. 12, – P. 18.
2. Nixon K.R.; Lu T.; Sell S.A. A comprehensive review of cryogels and their roles in tissue engineering applications // Acta Biomaterialia. – 2017. – Vol. 62, – P. 29–41.
3. Hassan C.M., Stewart J.E., Peppas N.A. Diffusional characteristics of freeze/thawed poly(vinyl alcohol) hydrogels: applications to protein controlled release from multilaminated devices // European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics. – 2000. – Vol. 49, – P. 161–165.

УДК 677.021.125.26-913.3

**ВЛИЯНИЕ ВЯЗКОСТИ И ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ ПРЯДИЛЬНЫХ РАСТВОРОВ
НА СТРУКТУРУ МЕМБРАН ИЗ ПОЛИТЕТРАФТОРЭТИЛЕНА ИЗГОТОВЛЕННЫХ МЕТОДОМ
ЭЛЕКТРОСПИННИНГА**

Е.Ю. Мельник¹, А.И. Казимиров²

Научный руководитель: к.т.н., Е.Н. Больбасов¹

¹Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050

²Институт оптики атмосферы имени В.Е. Зуева СО РАН,

Россия, г. Томск, пл. Академика Зуева, 1, 634055

E-mail: eym13@tpu.ru

**EFFECT OF VISCOSITY AND ELECTRICAL CONDUCTIVITY OF SPINNING SOLUTIONS
ON THE STRUCTURE OF POLYTETRAFLUOROETHYLENE MEMBRANES FABRICATED
VIA ELECTROSPINNING**

E.Y. Melnik¹, A.I. Kazimirov²

Scientific Supervisor: PhD., E.N. Bolbasov¹

¹Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050

²V.E. Zuev Institute of Atmospheric Optics SB RAS, Russia, Tomsk, Academician Zuev str., 1, 634055

E-mail: eym13@tpu.ru

Abstract. *This work presents the results of a study of the influence of viscosity and electrical conductivity of spinning solutions on the morphology of porous polymeric membranes made of polytetrafluoroethylene fabricated via electrospinning. Scanning electron microscopy has demonstrated that the viscosity and electrical conductivity of spinning solutions are the main technological parameters that make it possible to effectively control the average diameter of fibers in polytetrafluoroethylene membranes. It is shown that such parameters as the absorption of the liquid wetting the membrane, the apparent density and open porosity of the formed membranes do not depend on the viscosity and electrical conductivity of the spinning solutions and the average diameter of the fibers in the membranes.*

Введение. В настоящее время полимерные мембран из политетрафторэтилена (ПТФЭ) изготовленные методом электроспиннинга, обладая высокой механической и химической стабильностью чрезвычайно востребованы в химической и нефтехимической промышленности, в процессах мембранной дистилляции и разделения эмульсий. В сфере водородной энергетике этот тип мембран находит применение в качестве протонно-обменной мембран в топливных ячейках, в системах хранения сжиженного водорода и сепараторов литий-ионных батарей. Особую востребованность на сегодняшний день мембраны на основе ПТФЭ находят в реконструктивно-восстановительной хирургии в качестве желчных протоков и кровеносных сосудов [1]. Вязкость и электропроводность прядильного раствора, при изготовлении мембран методом электроспиннинга, являются основополагающими параметрами, во многом определяющими размер и структуру формируемых волокон, конфигурацию порового

пространства мембран и как следствие комплекс физико – химических свойств полимерной мембраны. В настоящей работе представлены результаты исследования влияния вязкости и электропроводности прядильного раствора, предназначенного для получения пористых ПТФЭ мембран методом электроспиннинга, на структуру и морфологию сформированных мембран.

Экспериментальная часть. Приготовление прядильного раствора для изготовления мембран осуществляли следующим образом. Получали 5 % водный раствор полиэтиленоксида (ПЭО) растворяя $2,50 \pm 0,01$ г порошка ПЭО (Acros Organics, Belgium) в $47,50 \pm 0,01$ г дистиллированной воды. Прядильные растворы готовили путем смешивания 5% водного раствора ПЭО с $10,0 \pm 0,01$ г водной суспензией ПТФЭ (Галополимер, Россия). Регулирование вязкости прядильного раствора осуществлялось добавлением дистиллированной воды. Для изучения влияния вязкости прядильного раствора на структуру сформированных мембран было приготовлено пять типов прядильных растворов при постоянном содержании полимерных компонентов, в которых содержание воды варьировалось от $5,455 \pm 0,001$ до $6,955 \pm 0,001$ г. Регулирование электропроводности осуществлялось путем добавления соли KCl. Для изучения влияния электропроводности прядильного раствора на структуру сформированных мембран было приготовлено 6 типов прядильных растворов при постоянном содержании полимерных компонентов и дистиллированной воды, в которых содержание KCl варьировалось от $0,002 \pm 0,001$ до $0,05 \pm 0,001$ г. Динамическую вязкость прядильных растворов исследовали на вибровискозиметре серии SV-10 (A&D Company Limited, Japan). Электропроводность прядильных растворов исследовали на кондуктометре InoLab Cond 7319 (WTW, Germany). Формирование мембран осуществлялось с помощью установки для процесса электроспиннинга NANON-01A (MECC CO, Japan). Термическую обработку мембран проводили в муфельной печи ИТМ 50.1100 (ООО «ИТМ», Russia), по методике описанной ранее [2]. Морфология мембран исследована с помощью СЭМ на оборудовании JCM-6000 (JEOL, Japan). Поглощение спирта, кажущуюся плотность и пористость каждого образца мембраны определяли гидростатическим взвешиванием на весах Sartorius ME235S (Sartorius, Германия).

Результаты. На рисунке 1 представлены результаты исследований влияния содержания воды (Рис. 1а) и KCl (Рис.1б) в прядильном растворе на его вязкость и электропроводность. Установлено, что увеличение содержания воды в прядильном растворе до $6,955 \pm 0,001$ г приводит к снижению вязкости прядильного раствора более чем в два раза по сравнению с контрольным значением. При этом при постоянной вязкости прядильного раствора равной $70,4 \pm 0,1$ МПа×сек., увеличение содержания KCl в растворе до $0,05 \pm 0,001$ г вызывает увеличение электропроводности с $31,8 \pm 0,1$ до $347,2 \pm 5,4$ мкСим/см.

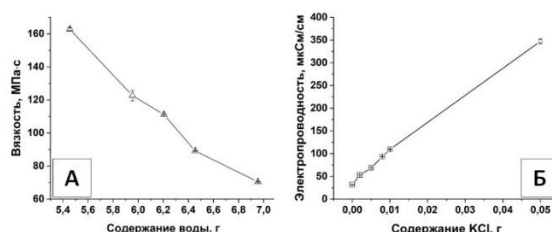


Рис. 1. Изменение вязкости (а) и электропроводности (б) прядильных растворов

На рисунке 2 показаны СЭМ-изображения структуры мембран в зависимости от вязкости прядильного раствора (Рис 2. а-е). При уменьшении вязкости прядильного раствора путем добавления дистиллированной воды средний диаметр волокон уменьшается с $1,82 \pm 0,22$ до $1,53 \pm 0,26$ мкм.

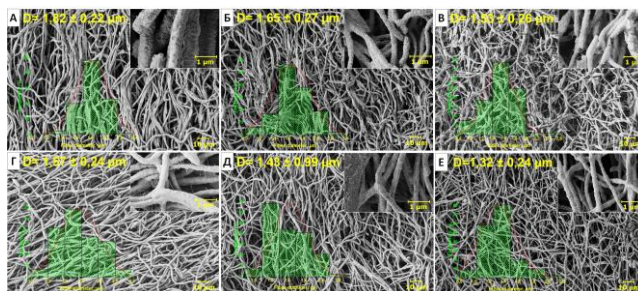


Рис. 2. Влияние вязкости и электропроводности на структуру мембран: а, б, в – влияние вязкости на структуру мембран; г, д, е – влияние электропроводности на структуру мембран

В таблице 1 представлены результаты влияния вязкости и электропроводности прядильных растворов на изменение открытой пористости, поглощения изопропилового спирта и кажущейся плотности. Представленные результаты свидетельствуют о отсутствие влияния вязкости и электропроводности прядильных растворов на исследуемые параметры.

Таблица 1

Измерение открытой пористости, поглощения спирта и кажущейся плотности в зависимости от вязкости и электропроводности прядильного раствора

В зависимости от вязкости прядильного раствора			
Образец, №	Поглощение спирта, %	Кажущаяся плотность, г/см ³	Открытая пористость, %
1	112,5 ± 1,9	0,5254 ± 0,0068	75,3 ± 0,4
2	104,7 ± 5,9	0,5569 ± 0,0231	74,2 ± 1,2
3	123,9 ± 5,6	0,4956 ± 0,0040	78,2 ± 2,9
4	115,3 ± 13,4	0,5186 ± 0,0435	75,7 ± 2,0
5	108,9 ± 2,4	0,5354 ± 0,0095	74,3 ± 0,4
В зависимости от электропроводности прядильного раствора			
1	105,1 ± 2,2	0,5529 ± 0,0086	74,1 ± 0,4
2	108,7 ± 4,7	0,5400 ± 0,0175	74,7 ± 0,8
3	111,3 ± 6,1	0,5308 ± 0,0198	75,2 ± 1,3
4	111,8 ± 5,3	0,5295 ± 0,0174	75,4 ± 1,1
5	110,3 ± 3,3	0,5443 ± 0,0171	74,9 ± 1,0

Заключение. В настоящей работе установлено, что вязкость и электропроводность прядильных растворов являются ключевым технологическими параметрами, позволяющим эффективно управлять средним диаметром волокон в мембранах из политетрафторэтилена. Такие параметры как поглощение смачивающей жидкости, кажущаяся плотность и открытая пористость мембран не зависят от вязкости и электропроводность прядильных растворов и среднего диаметра волокон в мембранах.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kianfar P., Bongivanni R., Ameduri B., Vitale A. Electrospinning of fluorinated polymers: current state of the art on processes and applications // Polymer Reviews. – 2023. – Vol. 63. – №. 1. – P. 127-199.
2. Melnik E., Stankevich K., Zinovyev A., Poletykina E., Andreev A., Bouzник V., Bolbasov E. Effect of heat treatments and aggressive media on mechanical properties of porous polytetrafluoroethylene membranes fabricated via electrospinning // Journal of Fluorine Chemistry. – 2022. – Vol. 264. – P. 110062.

УДК 544.2

**ВОЗМОЖНОСТЬ ВНЕДРЕНИЯ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК В СТРУКТУРУ
ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО CVD АЛМАЗА**

А.С. Митулинский, В.А. Булах, С.П. Зенкин

Научный руководитель: к.т.н., С.А. Линник

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050

E-mail: mitulinsky@tpu.ru

**THE POSSIBILITY OF EMBEDDING CARBON NANOTUBES IN THE STRUCTURE
OF POLYCRYSTALLINE CVD DIAMOND**

A.S. Mitulinsky, V.A. Bulakh, S.P. Zenkin

Scientific Supervisor: PhD., S.A. Linnik

Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050

E-mail: mitulinsky@tpu.ru

***Abstract.** In this study, we investigated the possibility of combining carbon nanotubes and diamond under HFCVD diamond deposition conditions. The dynamics of the processes occurring during the diamond deposition were analyzed. It was found that for all variations of the CVD parameters, the nanotubes first go through the stage of amorphization and subsequent complete etching. In addition, this paper presents a method for uniform deposition of a layer of carbon nanotubes on the substrate surface.*

Введение. Алмаз и углеродные нанотрубки (УНТ) являются аллотропными модификациями углерода. Алмаз обладает высокими физико-механическими свойствами (твёрдость, прочность, низкий коэффициент трения) [1]. УНТ обладают характеризуются высокой тепло- и электропроводностью, высокой подвижностью зарядов, двойственной природой запрещенной зоны (металлическая и полупроводниковая) [2].

В научной литературе представлено достаточно мало информации о совместном использовании алмаза и УНТ. Так, было выявлено, что УНТ могут применяться в качестве эффективного «засева» для роста алмаза [3]. Также в работах [4, 5] были рассмотрены методы совместного роста УНТ (с катализатором) и алмаза в едином цикле осаждения. В работе [6] показана возможность роста поликристаллического алмаза на предварительно засеянной УНТ подложке методом HFCVD без катализатора. Однако, морфология, физико-химические, электрические и тепловые свойства комбинированного алмаз-УНТ материала остаются неизученными.

Целью данного исследования является изучение возможности синтеза алмазной пленки методом HFCVD на засеянной слоем УНТ подложке.

Экспериментальная часть. В качестве подложек использовались пластины монокристаллического кремния (100). Кремниевые пластины были предварительно очищены в спирте в ультразвуковой ванне на протяжении 10 минут. Осаждение слоя углеродных нанотрубок осуществлялось на самодельной установке. Она состоит из резервуара с ультразвуковой мембраной, сопла,

подложкодержателя. В резервуаре установки находилась смесь дистиллированной воды (98 %) и УНТ раствора (2 %) (TUBALL BATT, OCSiAl). Под ультразвуковым воздействием мембраны происходит парообразование водяного раствора с УНТ. Далее паровой поток направляется на образцы, расстояние от сопла до образцов во время эксперимента составляло 15 мм. Подложкодержатель оснащен системой нагрева образцов, во время осаждения температура образцов поддерживалась на уровне 85 ± 2 °С. Данный метод осаждения позволяет получить равномерный слой УНТ на поверхности образца. Время осаждения составляло 20 мин. После нанесения слоя нанотрубок образцы помещались в HFCVD реактор для последующего осаждения алмаза. В качестве рабочего газа применялась смесь метан-водород в различных концентрациях (процент CH_4 варьировался в пределах от 5,6 до 28,5), при этом проток водорода оставался постоянным 100 мл/мин. Расстояние от вольфрамовых нитей до подложки составляло 12 мм. Для изучения образцов применялась растровая электронная микроскопия и рамановская спектроскопия.

Результаты. На рисунке 2 а представлено РЭМ изображение подложки со слоем УНТ. Было обнаружено, что при условиях роста микрокристаллического алмаза (5,6 % CH_4), уже через несколько секунд работы CVD реактора УНТ полностью исчезают с поверхности подложки. Аналогичные картины наблюдались в экспериментах с 13 и 20 % CH_4 в газовой фазе (условия роста нанокристаллического алмаза). Для сопоставления скорости травления был проведен эксперимент по уносу массы нанотрубок в зависимости от времени работы реактора и состава газовой смеси (рис. 1).

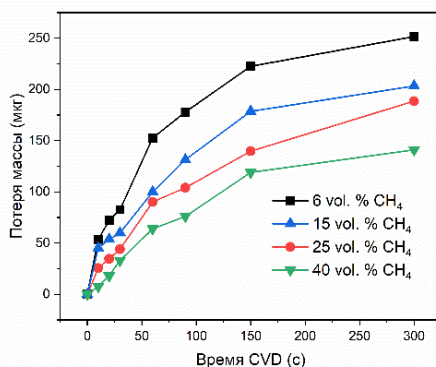


Рис. 1. График уноса массы УНТ при различных составах газовой смеси

Из графика видно, что независимо от состава газовой смеси происходит травление углерода нанотрубок. При повышении концентрации метана снижается относительная доля водорода в составе газовой смеси, что приводит к снижению скорости травления УНТ. В целом процесс травления обусловлен присутствием атомарного водорода, образующегося при активации газовой смеси горячими вольфрамовыми нитями.

СЭМ снимки динамики процессов, происходящих с образцом в CVD реакторе представлены на рис.2 б-в. С целью оценки фазовых превращений была проведена рамановская спектроскопия (рис. 2 г-е). На малых временах работы реактора (пока подложка еще не успевает нагреться до рабочей температуры) происходит рост сажи на поверхности УНТ слоя, на картине рамановского спектра появляется D-пик (соответствующий аморфному углероду). При увеличении времени реакции и большем нагреве образца происходит аморфизация УНТ, на рамановском спектре заметен рост D-пика как за счет разложения УНТ, так и за счет образования сажи. При большем увеличении времени реакции происходит травление

углерода с поверхности образца как в виде сажи, так и в виде нанотрубок, о чем говорит одновременное снижение интенсивности как D-, так и G-пиков.

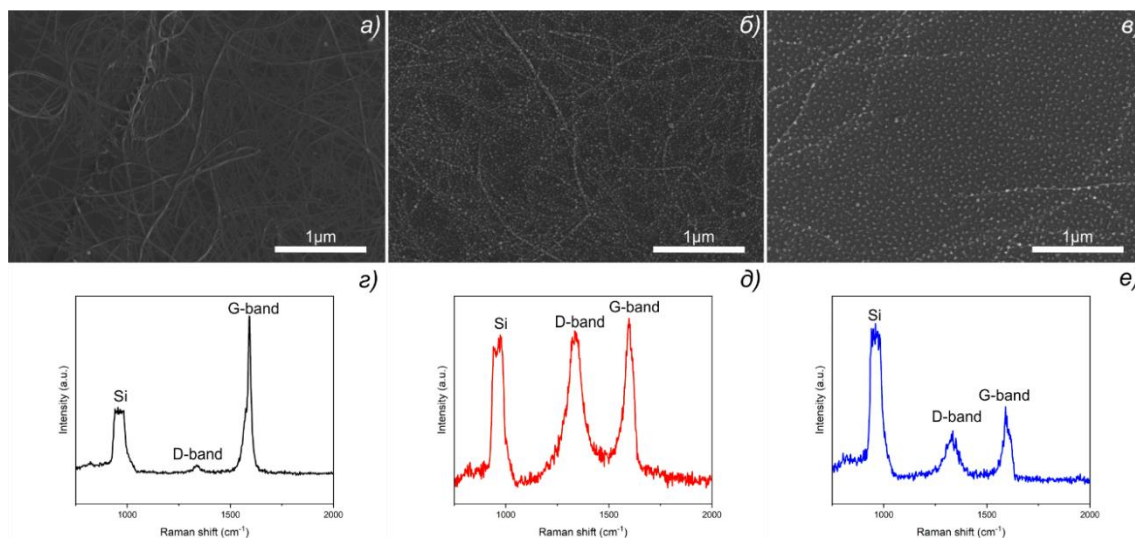


Рис. 2. РЭМ изображения образцов: а) до помещения в CVD реактор, б) 30 секунд CVD, в) 90 секунд CVD; г-е) соответствующие им рамановские спектры

Заключение. Были проведены эксперименты по выявлению возможности совмещения углеродных нанотрубок с CVD алмазом. Во всех проведенных испытаниях углеродные нанотрубки показывают склонность к травлению с поверхности подложки до начала роста алмазных кристаллов. Особенности метода HFCVD синтеза алмаза являются неподходящими для совместного роста алмаза с УНТ.

Исследование выполнено при финансовой поддержке гранта Российского научного фонда (проект № 21-79-10004).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Wilks E., Wilks J. Properties and Applications of Diamond. – Oxford: Butterworth-Heinemann, 1994. 525 P.
2. Popov V.N. Carbon nanotubes: properties and application // Materials Science and Engineering: R: Reports. – 2004. – Vol. 42., № 3. – P. 61–102.
3. Hou Y.-Q., Zhuang D.-M., Zhang G., Wu M.-S., Liu J.-J. Preparation of diamond films by hot filament chemical vapor deposition and nucleation by carbon nanotubes // Applied Surface Science. – 2002. – Vol. 185. – P. 303–308.
4. Fernandes A.J.S., Pinto M., Neto M.A., Oliveira F.J., Silva R.F., Costa F.M. Nano carbon hybrids from the simultaneous synthesis of CNT/NCD by MPCVD // Diamond & Related Materials. – 2009. – Vol. 18. – P. 160–163.
5. Varshney D., Weiner B.R., Morell G. Growth and field emission study of a monolithic carbon nanotube/diamond composite // Carbon. – 2010. – Vol. 48. – P. 3353–3358.
6. Shankar N., Glumac N.G., Yu Min-Feng, Vanka S.P. Growth of nanodiamond/carbon-nanotube composites with hot filament chemical vapor deposition // Diamond & Related Materials. – 2008. – Vol. 17. – P. 79–83.

УДК 535.37; 539.19

**СПЕКТРОСКОПИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ФОТОСЕНСИБИЛИЗАЦИОННЫХ СВОЙСТВ
ГАЛОГЕНЗАМЕЩЕННЫХ ДИПИРРОМЕТЕНОВЫХ КОМПЛЕКСОВ ЦИНКА**

В.С. Носанов

Научный руководитель: к.х.н., Ю.В. Аксенова

Национальный исследовательский Томский государственный университет,

Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, 634050

E-mail: nosorong_seva@rambler.ru

**SPECTROSCOPIC INVESTIGATION OF PHOTOSENSITIZATION PROPERTIES
OF HALOGEN-SUBSTITUTED ZINC DIPYRROMETHENE COMPLEXES**

V.S. Nosanov

Scientific Supervisor: PhD., Yu.V. Aksenova

Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin str., 36, 634050

E-mail: nosorong_seva@rambler.ru

***Abstract.** The work is devoted to an experimental study of the spectral-luminescent and photosensitization properties of halogen-substituted zinc dipyrromethene complexes. The quantum yields of singlet oxygen were determined by an indirect method using “trap” molecules of 1,3-diphenylisobenzofuran (DPBF). The possibility of efficient generation of singlet oxygen by molecules of metal complexes of dipyrromethenes is shown. The peculiarities of the influence of the nature of the introduced halogen substituent and the nature of the solvent on the obtained photosensitization characteristics are noted. The possibility of using the studied compounds as active media in the creation of new materials for photodynamic therapy and photocatalysis of oxidation reactions is discussed.*

Введение. В последние годы значительно возрос интерес к органическим красителям, которые могут использоваться в качестве активных сред различных оптических материалов и устройств: перестраиваемых лазеров, температурных зондов, оптических датчиков, нелинейных переключателей и ограничителей мощного импульсного излучения, тонкопленочных излучающих слоев для электролюминесцентных устройств, органических солнечных элементов. Координационные комплексы дипиррометенов могут успешно решать данные проблемы практического применения благодаря своим отличным оптическим свойствам. Известно, что различных производные дипиррометенового ряда имеют широкую спектральную область перестройки, высокий квантовый выход люминесценции и хорошую фотостабильность. Так наиболее известные представители данного семейства – борфторидные дипиррометеновые комплексы (BODIPY) успешно зарекомендовали себя в качестве лазерных красителей на зеленую область спектра и производятся для этих целей рядом коммерческих фирм [1].

Несмотря на значительные успехи в разработке и применении материалов на основе дипиррометенов, поиск новых соединений с улучшенными спектроскопическими характеристиками по-прежнему остается быстроразвивающейся областью исследований. Особое внимание на сегодняшний день уделяется дипиррометеновым комплексам d-металлов, в частности соединениям цинка(II). Такие

молекулы демонстрируют эффективное поглощение, но сравнительно слабую люминесценцию [2], поэтому определение их фотосенсибилизационных свойств представляет интерес как фундаментальный, по вопросу установления путей синглет-триплетной дезактивации энергии возбуждения, так и практический, направленный на исследование возможности создания новых эффективных материалов для фотосенсибилизаторов.

В связи с этим, целью данной работы является экспериментальное исследование спектрально-люминесцентных и фотосенсибилизационных свойств ряда галогензамещенных дипиррометеновых комплексов цинка(II) в зависимости от типа и положения введённого лиганда и природы растворителя.

Экспериментальная часть. В качестве объектов исследования был выбран ряд цинковых дипиррометеновых комплексов с галогеновыми заместителями (рис. 1). Данные соединения были синтезированы в Институте химии растворов им. Г.А. Крестова РАН (г. Иваново) по методикам, приведенным в [3]. Структура и индивидуальность полученных соединений контролировались с помощью элементного анализа, тонкослойной хроматографии, масс-спектрометрии и ЯМР-спектроскопии. В качестве растворителей использовали этанол, изопропанол и бутанол (все растворители химически чистые). Данные полярные среды были выбраны в связи с их сродством с естественной средой живых организмов. При использовании в качестве среды для фотосенсибилизаторов данные растворители будут иметь меньшую токсичность по сравнению с другими органическими растворителями.

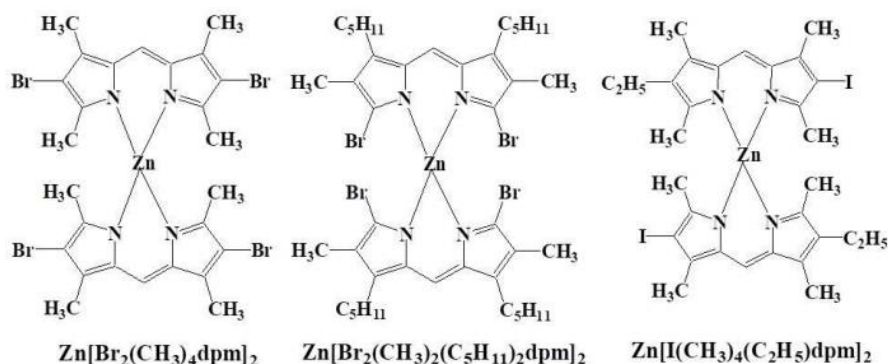


Рис. 1. Структурные формулы и обозначения дипиррометеновых комплексов цинка

Электронные спектры поглощения и флуоресценции растворов изучаемых дипиррометеновых комплексов были получены при использовании спектрометра CM2203 (Solar) в соответствии с процедурами измерения. Для растворов исследуемых соединений эти спектры были получены в кварцевой кювете диаметром 1 см при температуре 298 К и нормальном атмосферном давлении.

Исследование эффективности генерации синглетного кислорода проводилось косвенным методом с использованием молекулы 1,3-дифенилизобензофурана (1,3-DPBF) в качестве “ловушки” синглетного кислорода. Известный краситель Метиленовый синий (Methylene Blue, MB) был использован в качестве стандарта-фотосенсибилизатора синглетного кислорода ($\Phi^1\text{O}_2 = 0.52$). Погрешность определения выхода синглетного кислорода рассчитывали на основании трех независимых измерений скорости распада 1,3-DPBF свежеприготовленных смесей стандарта или красителя с 1,3-DPBF.

Результаты. Предварительное исследование спектрально-люминесцентных свойств галогензамещенных дипиррометеновых комплексов цинка показало низкоэффективную люминесценцию у ряда комплексов, что можно объяснить уменьшением времени жизни триплетного состояния в таких соединениях не только из-за безызлучательных процессов интеркомбинационной конверсии из T_1 состояния, но и из-за эффективного тушения этого состояния молекулярным кислородом с образованием его синглетной формы. В связи с этим были определены возможность и эффективность генерации синглетного кислорода для этих соединений.

При облучении смеси соответствующего соединения-фотосенсибилизатора и ловушки отмечались изменения спектров поглощения (рис. 2 а). Облучение смесей на длинах волн, не поглощаемых ловушкой – DPBF, вызывает его распад, в то время как сам облучаемый фотосенсибилизатор практически не изменяет свою концентрацию при условии сохранения облучаемого объема раствора смеси в процессе измерений. На основании обработки этих зависимостей были рассчитаны значения квантовых выходов синглетного кислорода для ряда комплексов дипиррометенов (рис. 2 б).

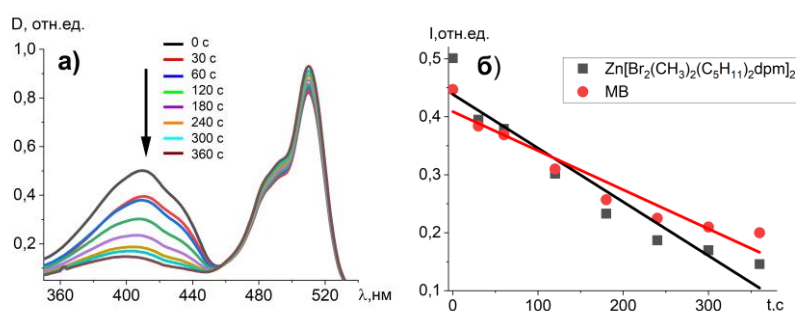


Рис. 2. а) Изменение спектров поглощения смеси $Zn[Br_2(CH_3)_2(C_5H_{11})_2dpm]_2$ и 1,3-DPBF в этаноле от времени облучения. б) Зависимость оптической плотности DPBF на длине волны 410 нм от времени облучения смеси

Заключение. Таким образом показана возможность успешного использования галогензамещенных дипиррометеновых комплексов в качестве среды для фотокатализа окислительных реакций и фотосенсибилизаторов при фотодинамической терапии.

Работа выполнена при финансовой поддержке Программы развития Томского государственного университета (Приоритет-2030) (НИР № НУ 2.0.7.22 МЛ).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Esnal I., Valois-Escamilla I., Gomez-Duran C.F.A., Urias-Benavides A., Betancourt-Mendiola M.L., Lopez-Arbeloa I., Banuelos J., Garcia-Moreno I., Costela A., Pena-Cabrera E. Blue-to-orange color-tunable laser emission from tailored borondipyromethene dyes // *ChemPhysChem*. – 2013. – Vol. 14. – P. 4134-4142.
2. Aksenova I., Bocharnikova E., Ashmarina M. Photonics of halogenated zinc(II) and cadmium(II) dipyrromethene complexes // *Colorants*. – 2022. – V. 1. – P. 298-306.
3. Nuraneeva E.N., Guseva G.B., Antina E.V., Berezin M.B., V'yugin A.I. Synthesis and luminescent properties of zinc(II) complexes with iodo- and bromosubstituted 2,2' -dipyrrines // *Journal of Luminescence*. – 2016. – Vol. 170. – P. 248-254.

УДК 66.022.39

**РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ ПОЛИМЕРНЫХ БИОЦИДНЫХ ДОБАВОК
ДЛЯ ЛАКОКРАСОЧНЫХ ПОКРЫТИЙ И ОТДЕЛОЧНЫХ МАТЕРИАЛОВ**

В.О. Окладникова, О.С. Очиров, М.Н. Григорьева, С.А. Стельмах

Байкальский институт природопользования СО РАН,

Россия, г. Улан-Удэ, ул. Сахьяновой, д.6, 670047

E-mail: lera-okladnikova@mail.ru**DEVELOPMENT OF TECHNOLOGY FOR OBTAINING POLYMERIC BIOCIDAL
ADDITIVES FOR PAINT COATINGS AND FINISHING MATERIALS**

V.O. Okladnikova, O.S. Ochirov, M.N. Grigor'eva, S.A. Stelmakh

Baikal Institute of Nature Management, SB of the RAS, Russia, Ulan-Ude, Sakhyanova str., 6, 670047

E-mail: lera-okladnikova@mail.ru

Abstract. The study is aimed at developing a technology for obtaining a polymer-polymer mixture based on polyvinyl alcohol and polyhexamethylene guanidine hydrochloride derivatives for paint and varnish products and solutions of dry building mixtures in order to provide a long-term antimicrobial effect and improve the physical characteristics of the resulting coatings.

Введение. На сегодняшний день существуют известные разнообразные линейки биоцидных – антимикробных добавок. Растущий спрос на вещества с антибактериальными свойствами подталкивает на создание новых биоцидных добавок для различного рода покрытий в том числе и для лакокрасочных материалов (ЛКМ). Данные ЛКМ будут способны обеспечить эффективной защитой все окрашенные поверхности от размножения разнообразных микроорганизмов, а также от образования на них плесени.

Экспериментальная часть. Ранее в работе [1] были получены полимерные смеси в водной среде с разными массовыми отношениями ПВС:ПГМГх (табл.1). После из имеющейся полимер-полимерной смеси (ППС) отливались пленки методом полива на стеклянную подложку. Высохшие пленки обрабатывались 10%-м раствором формалина для сшивки концевых аминогрупп ПГМГх. В результате происходит формирование гидрогеля, обеспечивающего фармакологическую активность, а наличие ПВС придает механические свойства.

Таблица 1

Соотношение ПВС:ПГМГх

№	V _(ПВС) , мл	V _(ПГМГх) , мл
1	1.70	0.30
2	1.76	0.24
3	1.80	0.20
4	1.84	0.16
5	1.90	0.10

Получившиеся пленки получились достаточно прочными, гибкими и легко снимались с подложки.

Результаты. Смесь, содержащая в себе от 5 до 10 % ПГМГх, обладает удовлетворительными механическими свойствами [2]. Данные пленочные материалы показали достаточно хорошую нагрузку на

образец и прочность на разрыв которые достигают 39,30 МПа. Для оценки адгезионных свойств измерен краевой угол смачивания, который показал, что значения находится в пределах $15^\circ < \theta < 37^\circ$ это говорит о том, что материал является гидрофильным и предопределяет его хорошую адгезию к поверхностям.

Таблица 2

Физико-механические характеристики

Название образца	Максимальное растяжение при разрыве (%)	Прочность на разрыв (МПа)	Максимальная нагрузка (N)
15%	-	-	-
12%	6,82	36,63	8,19
10%	6,18	39,30	12,08
8%	6,12	38,76	11,87
ПВС	5,81	34,45	11,45

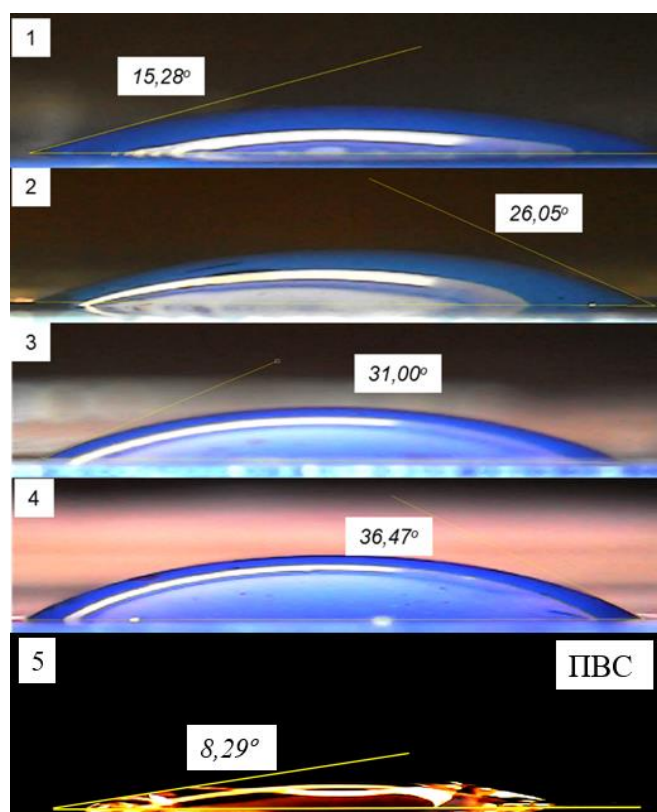


Рис.1. Краевой угол смачивания плёнок ППС и ПВС

После полученную ППС добавляли к водоземulsionной интерьерной краске для стен и потолка марке «ТЕКС» производитель 625-ООО «Тиккурила» г. Санкт-Петербург, которая представляет собой состав на основе воды. По мере нанесения раствора на поверхность часть жидкости впитывается, образуя тонкую пленку с пролонгированным антимикробным действием, а часть испаряется. За счет быстрого удаления влаги защитный слой образуется через небольшой промежуток времени. Окончательное высыхание зависит от материала поверхности и находится в пределах при $t (20 \pm 2) ^\circ\text{C}$ и относительной влажности воздуха $(65 \pm 5) \%$ - 1 час. Следующий слой наносится через 1,5 часа.

Рисунок 2 отображает процесс испарения воды с последующим образованием устойчивых совместных растворов при нанесении водоэмульсионной краски на поверхность [3].

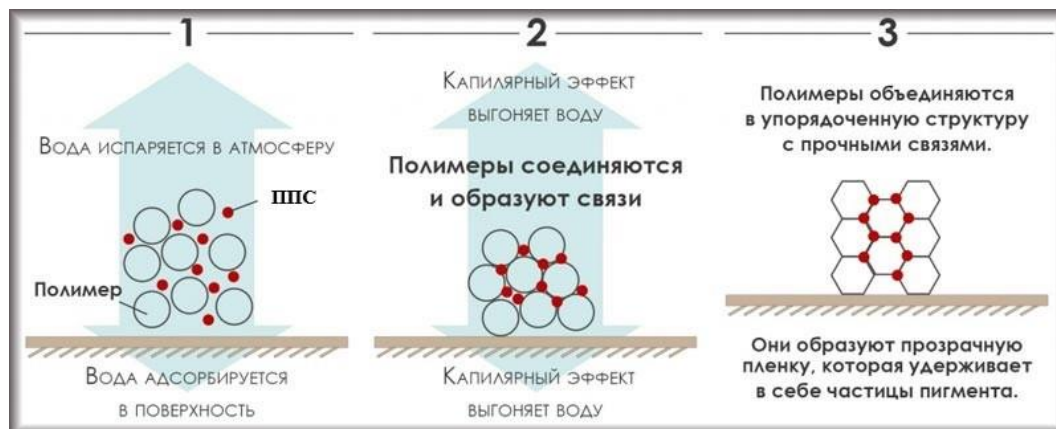


Рис.2. Образование пленки на поверхности

Заключение. В результате работы были получены пленочные материалы из ППС и установлено, что смеси, содержащие в себе от 5 до 10 % ПГМГх, обладают лучшими механическими свойствами [1]. Пленочный материал показал хорошую нагрузку на образец, достаточно высокую силу прикладываемая в данный момент, 12,8 N, и прочность на разрыв. Определение краевого угла показала, что значения находится в пределах $15^\circ < \theta < 37^\circ$ это говорит о том, что материал является гидрофильным и предопределяет его хорошую адгезию к поверхностям. При добавлении к краске полимерной смеси расслоение двух жидкостей не наблюдалось, устойчивый совместный раствор оставался гомогенным в течении длительного времени. После высыхания краска не осыпалась не изменила свою окраску, осталась в презентабельном состоянии как краска без добавления полимер-полимерной смеси (ППС).

Работа выполнена в рамках госзадания БИП СО РАН № 0273-2021-0007.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Окладникова В.О., Очиров О.С., Григорьева М.Н., Стельмах С.А. Полимер-полимерная смесь поливинилового спирта и полигексаметиленгуанидин гидрохлорида для задач антимикробной защиты поверхностей // Известия вузов. Прикладная химия и биотехнология. - 2022. – Т. 12. – № 4. –С. 627–632.
2. Очиров О.С., Стельмах С.А., Могнонов Д.М. Гидрогели на основе полиалкилгуанидинов и альдегидов // Polymer Science Series B. – 2016. –Т. 58. – С. 334-340.
3. Можно ли водоэмульсионку разбавить водой пожиже / [Электронный ресурс] // Вода: [сайт]. – URL: <https://coralreef-aqua.ru/mozhno-li-vodoemulsionku-razbavit-vodoy-pozhizhe/> (дата обращения: 20.01.2023).

УДК 544.4

АКТИВАЦИЯ ПЕРОКСИМОНОСУЛЬФАТА КАЛИЯ ВИТАМИНОМ В12В.С. Осокин, И.А. Деревеньков

Научный руководитель: доцент, к.х.н., И.А. Деревеньков

Ивановский государственный химико-технологический университет,

Россия, г. Иваново, пр. Шереметевский, 7, 153000

E-mail: osokin.vladimir33@gmail.com**ACTIVATION OF POTASSIUM PEROXYMONOSULFATE WITH VITAMIN B12**V.S. Osokin, I.A. Dereven'kov

Scientific Supervisor: Assoc. prof., PhD., I.A. Dereven'kov

Ivanovo State University of Chemistry and Technology, Russia, Ivanovo, Sheremetevskiy str, 7, 153000

E-mail: osokin.vladimir33@gmail.com

Abstract. Vitamin B12 (cobalamin) and its derivatives have been extensively investigated as catalysts. However, their properties in catalytic oxidation processes remain almost unknown. We found that aquacobalamin (H_2OCbl) and its meso-halogenated derivatives (viz. C10-bromo- and C10-chloroaquacobalamins) accelerate oxidation of azo-dye Orange II by peroxymonosulfate (HSO_5^-) in aqueous solutions. The process proceeds via partial cleavage of corrin macrocycle by HSO_5^- , which produces 5,6-dioxo-5,6-secocobalamin or 14,15-dioxo-14,15-secocobalamin. Dioxosecocoalamins are capable of binding HSO_5^- that results in the formation of hydroxyl and sulfate radicals readily reacting with Orange II. Introduction of bromine and chlorine atoms to corrin macrocycle decreases catalytic effect of H_2OCbl in HSO_5^- activation due to lowering yield of dioxoseco-species upon corrin modification.

Введение. Пероксимоносульфат (HSO_5^-) способен генерировать сульфатный радикал ($SO_4^{\cdot-}$), благодаря чему его часто используют в процессах окисления. $SO_4^{\cdot-}$ является очень сильным окислителем и может реагировать с различными соединениями. Кобальт, в составе различных соединений, например порфиринов и фталоцианинов кобальта, способен активировать пероксимоносульфат в результате чего образуется сульфатный радикал.

Кобаламины (витамин B_{12}) – это одни из наиболее распространённых комплексов кобальта в природе. Кобаламин состоит из корринового кольца, в центре которого располагается ион кобальта, четыре координационные связи которого заняты атомами азота, а пятая и шестая заняты диметилбензимидазолом и различными лигандами, соответственно. На данный момент существует множество работ, посвящённых использованию витамина B_{12} в медицине и в качестве катализатора в различных системах. Путём модификации корринового кольца или заменой верхнего аксиального лиганда иона кобальта создаются разнообразные лекарства. Однако работ, посвящённых активации окислителей с помощью кобаламина, очень мало.

Целью данной работы являлось изучение активации пероксимоносульфата калия аквакобаламином (H_2OCbl) и его хлорированными и бромированными производными в водных растворах на примере реакции с азокрасителем Orange II.

Экспериментальная часть. В работе использовались гидроксокобаламина гидрохлорид (Sigma; HOCbl ; $\geq 96\%$), OKCON (Sigma; $2\text{KHSO}_5 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{KHSO}_4$), натриевая соль Orange II (Sigma-Aldrich; $\geq 85\%$) были используются без дополнительной очистки. Буферные растворы (фосфат или его смесь с ацетатом или тетраборатом; 0,1 М) использовали для поддержания pH во время измерений. Значения pH растворов определяли с помощью pH-метра Multitest IPL-103 (SEMICO). Электронные спектры поглощения записывали на термостатируемых ($\pm 0,1^\circ\text{C}$) спектрофотометрах Shimadzu UV-1800 и Cary 50 UV-Vis в кварцевых кюветках. Выделение продуктов реакции между H_2OCbl и HSO_5^- проводилось методом колоночной хроматографии на силикагеле с использованием 5%-ного водного раствора уксусной кислоты в качестве элюента. Измерения MALDI-MS проводили на масс-спектрометре Shimadzu AXIMA Confidence с 2,5-дигидроксibenзойной кислотой в качестве матрицы. Бромированный и хлорированный цианокобаламины получены модификацией цианокобаламина N-бром- и N-хлорсулцинимидом в ледяной уксусной кислоте. Бромированный и хлорированный аквакобаламины получали через замещение связанного цианида сульфитом в бромированном и хлорированном цианокобаламине и последующее окислением сульфитного лиганда периодатом натрия. Полученные комплексы очищены колоночной хроматографией на силикагеле.

Результаты. Обесцвечивание Orange II пероксимоносульфатом протекает медленно в нейтральной среде в отсутствие H_2OCbl (рис. 1 А). Однако добавление H_2OCbl ускоряет разрушение Orange II пероксимоносульфатом, сопровождающееся убылью поглощения в диапазоне 300...600 нм (рис. 1Б). Кинетические кривые реакции имеют вид S-образной кривой, что может быть объяснено превращением H_2OCbl в другой комплекс, обладающий каталитической активностью.

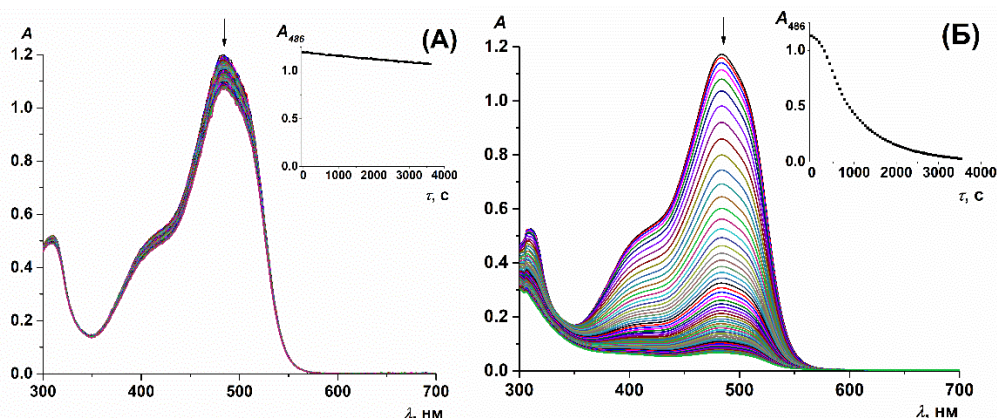


Рис. 1. Электронные спектры поглощения реакции между Orange II ($5,7 \cdot 10^{-5}$ М) и HSO_5^- ($5,0 \cdot 10^{-4}$ М) при pH 7,4, $25,0^\circ\text{C}$ в отсутствие (А) и в присутствии (Б) аквакобаламина ($1,0 \cdot 10^{-6}$ М). Вставки: кинетические кривые реакций

Установлено, что реакция H_2OCbl с HSO_5^- приводит к образованию продукта, электронный спектр которого (рис. 2А) включает максимум при 472 нм и лишен γ -полосы, что характерно для 5,6-диоксо-5,6-секо- или 14,15-диоксо-14,15-секокорриноидов и подтверждено MALDI-масс-спектрометрией. В случае диоксо-секопроизводных H_2OCbl разрушение Orange II протекает быстрее, и кинетические кривые не имеют индукционного периода (рис. 2Б). Механизм активации пероксимоносульфата образующимися диоксо-секокобаламинами представлен на рисунке 3. Ион кобальта в диоксо-секокобаламине обладает

более высоким сродством к жестким лигандам (в том числе, к HSO_5^-) по сравнению с исходным аквакобаламином. Связывание HSO_5^- ионом Co(III) в диоксосекокобаламине приводит к лабильности связи O-O и образованию гидроксильного и сульфатного радикалов.

Исследована активация пероксимоносульфата бромированным и хлорированным по C10-положению корринового макроцикла аквакобаламинами. Показано, что введение атома галогена в структуру H_2OCbl замедляет обесцвечивание Orange II пероксимоносульфатом, причем наименее выраженным был каталитический эффект в случае хлорированного комплекса.

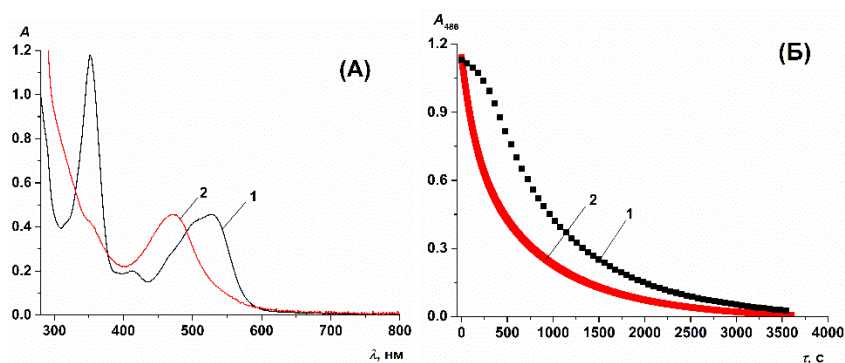


Рис. 2. (А) Электронные спектры поглощения H_2OCbl ($5,0 \cdot 10^{-5}$ M; спектр 1) и продукта, образующегося в результате реакции между H_2OCbl и HSO_5^- (спектр 2), записанные при pH 7,4, 25,0 °C. (Б) Кинетические кривые разрушения Orange II ($5,8 \cdot 10^{-5}$ M) в смесях HSO_5^- ($5,0 \cdot 10^{-4}$ M) с H_2OCbl ($1,0 \cdot 10^{-6}$ M; кривая 1) и диоксосекокобаламином (ок. $1,0 \cdot 10^{-6}$ M; кривая 2) при pH 7,4, 25,0 °C

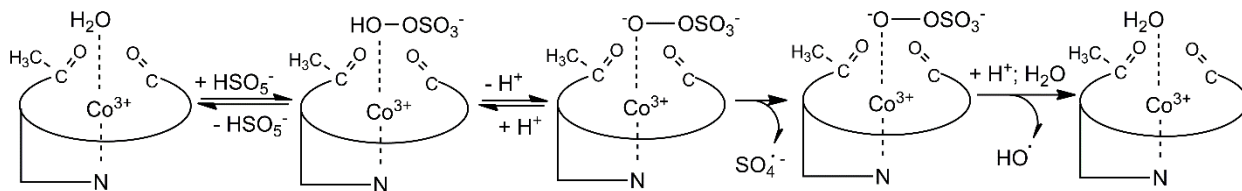


Рис. 3. Механизм активации пероксимоносульфата диоксосекокобаламинами

Закключение. В данной работе установлено, что обесцвечивание азокрасителя Orange II пероксимоносульфатом ускоряется при добавлении аквакобаламина. Реакция между аквакобаламином и HSO_5^- приводит к расщеплению корринового кольца и образованию 5,6-диоксо-5,6-секокобаламина, который участвует в активации HSO_5^- . Механизм активации HSO_5^- диоксосекокобаламином включает образование комплекса между Co(III) -ионом и HSO_5^- , что приводит к лабильности связи O-O и образованию гидроксильного и сульфатного радикалов. Показано, что введение в структуру H_2OCbl атомов хлора и брома приводит к уменьшению скорости обесцвечивания красителя пероксимоносульфатом, что можно объяснить снижением выхода диоксосекокорриноидов при модификации галогенированного коррина пероксимоносульфатом.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 21-73-10057; <https://rscf.ru/project/21-73-10057/>).

УДК 552.578.2.061.3+665.6.033.28

**СОЕДИНЕНИЯ, ОККЛЮДИРОВАННЫЕ АСФАЛЬТЕНАМИ НЕФТИ
НАФТЕНО-АРОМАТИЧЕСКОГО ТИПА**

Д. Остапенко

Научный руководитель: к.х.н., Т.В. Чешкова

Институт химии нефти СО РАН,

Россия, г. Томск, пр. Академический, 4, 634055

E-mail: darya.ostapenko@icloud.com

COMPOUNDS OCCLUDED WITH ASPHALTENES OF OIL OF NAPHTHEN-AROMATIC TYPE

D. Ostapenko

Scientific Supervisor: PhD., T.V. Cheshkova

Institute of Petroleum Chemistry, SD of the RAS, Russia, Tomsk, Academic str., 4, 634055

E-mail: darya.ostapenko@icloud.com

Abstract. *Using extraction methods and oxidation reactions with hydrogen peroxide in the presence of acetic acid, it was found that occluded compounds are present in the structure of asphaltenes of naphthene-aromatic type oil, among which saturated and aromatic hydrocarbons and heteroorganic compounds are identified. The presence of these compounds can be due to both their sorption on asphaltene macromolecular formations and clathration with asphaltene nanoaggregates, which captured these compounds into the hollow cells of their structures at later stages of their macrostructure formation.*

Введение. Общеизвестно, что основными фрагментами молекул асфальтенов являются конденсированные полициклические ароматические структуры и алифатические цепи, которые либо присоединены к поликонденсированному ядру молекулы асфальтенов, либо выступают в качестве мостиков, связывающих ароматические фрагменты между собой. Установлено, что значительная часть боковых алкильных заместителей представлена длинными алкильными цепями (до C₃₀₋₄₀). Эти сегменты могут пространственно свертываться и образовывать некоторые «клетки» в структуре асфальтенов. Такие конструктивные особенности позволяют асфальтенам окклюдировать (захватывать) в полости ячеек своих структур сравнительно низкомолекулярные компоненты, присутствующие в нефтях на ранних стадиях формирования их состава. [1]

Часть низкомолекулярных компонентов может сорбироваться на макромолекулах асфальтенов, образуя надмолекулярные структуры. Адсорбированные и окклюдированные соединения в различной степени подвергаются воздействию каталитических, микробиальных и химических процессов, протекающих в сырой нефти. Наиболее защищены от их влияния компоненты, «захваченные» мицеллярной структурой асфальтенов. В связи с этим состав окклюдированных соединений в большей степени отражает состав нефти на ранних стадиях диагенеза и способствует более глубокому пониманию их генезиса. Охарактеризовать компоненты, которые не были затронуты различными превращениями, можно с помощью реакций окисления асфальтенов различными химическими реагентами.

Цель данной работы изучение состава соединений, окклюдированных макромолекулами асфальтенов, методом окислительной деструкции.

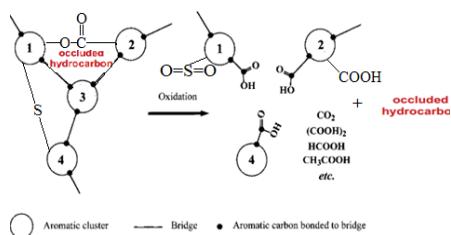


Рис. 1. Схема реакции окисления асфальтенов

В качестве окислителя использовали перекись водорода в присутствии уксусной кислоты. Механизм реакции заключается в следующем: под действием окислителя молекулы асфальтенов деполимеризуются за счет разрушения межкластерных мостиков. Межкластерные мостики окисляются до карбоксильных групп (рис. 1). Соединения, находящиеся между ароматическими кластерами, высвобождаются.

Экспериментальная часть. Асфальтены осаждали 40 кратным количеством н-гексана, промывали в аппарате Сокслета н-гексаном до обесцвечивания стекающего растворителя. Для удаления соосвоенных соединений асфальтены экстрагировали горячим ацетоном. Не экстрагируемый остаток (далее асфальтены) окисляли смесью перекиси водорода и уксусной кислоты в течение 24 часов при комнатной температуре и постоянном перемешивании. Продукты реакции отмывали дистиллированной водой до нейтральной среды. Органическую фазу отделяли, сушили над Na_2SO_4 и разделяли 40 кратным избытком н-гексана на растворимые и нерастворимые компоненты. Растворимые компоненты анализировали методом хроматомасс-спектрометрии (ГХ-МС) на приборе Thermo Scientific DFS [2].

Результаты. По данным ГХ-МС анализа в составе неполярной фракции продуктов окисления асфальтенов присутствуют алканы нормального и разветвленного строения, олефины, моно- и полициклические нафтены, моно- и биароматические углеводороды и кислородсодержащие соединения.

Нормальные алканы представлены гомологическим рядом соединений состава C_{14} – C_{34} с мономодальным молекулярно-массовым распределением и максимумом на C_{22} . Среди разветвленных алканов установлены метилалканы состава C_{15} – C_{34} с различным положением метильной группы и изопреноиды (пристан и фитан), среди олефинов – соединения с четным числом атомов углерода в цепи (C_{16} , C_{18} , C_{20} , C_{22} , C_{24}). Набор н-алкенов исключительно с четным числом атомов углерода идентифицирован в составе углеводородов-окклюзий асфальтенов таримских нефтей Китая.

Моноциклические нафтены представлены алкилциклопентанами C_{18} – C_{24} и алкилциклогексанами C_{14} – C_{25} . В смеси полициклических нафтенных определены стераны и терпаны. В составе стеранов присутствуют C_{27} – C_{29} холестераны, в составе терпанов – C_{27} , C_{29} – C_{33} гопаны. Идентифицированные нафтены являются типичными углеводородами-биомаркерами. Они установлены среди окклюдированных компонентов таких геомакромолекул, как кероген, асфальтены и природные битумы.

Ароматические УВ представлены н-алкилбензолами C_{14} – C_{24} , н-алкилтолуолами C_{17} – C_{20} , н-алкилсилолами C_{17} – C_{20} , фенилалканами C_{17} – C_{19} , н-алкилнафталином C_3 и бифенилом C_3 . О присутствии в структуре асфальтенов окклюдированных алкилзамещенных бензолов и нафталинов сообщается в работе [1]. Авторами высказано предположение, что эти соединения являются продуктами термической деструкции асфальтенов–родоначальников и, как следствие, захвачены асфальтенами на более поздних стадиях формирования их макроструктуры.

Среди кислородсодержащих соединений идентифицированы метиловые эфиры гекса- и октадекановой кислот (C_{16} и C_{18}), изопропиловые эфиры тетра- и гексадекановой кислот (C_{14} и C_{16}),

бутиловые эфиры кислот состава C_{16} , C_{18} , гексиловый и октиловый эфир кислоты состава, C_{18} , (рис. 2). О наличии окклюдированных асфальтенами эфиров *n*-алкановых кислот сообщается в работе [2].

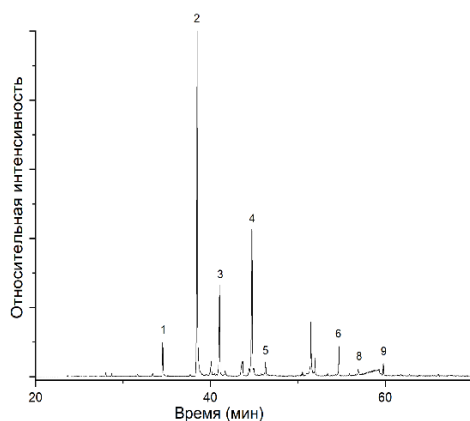


Рис. 2. Масс-хроматограмма продуктов окисления в макромолекулах асфальтенов нефти по иону m/z 60 + 74: изопропиловый эфир тетрадекановой кислоты (пик 1), метиловый эфир гексадекановой кислоты (пик 2), изопропиловый эфир гексадекановой кислоты (пик 3), метиловый эфир октадекановой кислоты (пик 4), бутиловый эфир гексадекановой кислоты (пик 5), бутиловый эфир октадекановой кислоты (пик 6), гексиловый эфир октадекановой кислоты (пик 7), октиловый эфир октадекановой кислоты (пик 8) и его масс-спектр

Заключение. Таким образом, в составе соединений, окклюдированных макромолекулами асфальтеновых компонентов нефти нафтено–ароматического типа, установлены нормальные и разветвленные алканы, алкены, *n*-алкилциклопентаны и *n*-алкилциклогексаны, стераны и терпаны, моно- и биароматические углеводороды и сложные эфиры высших жирных карбоновых кислот. Присутствие идентифицированных соединений обусловлено их клатрацией с макромолекулярными образованиями асфальтенов, захватившими эти соединения в полые ячейки своих структур на ранних стадиях формирования нефтяных систем. Информация, полученная в результате проведенного исследования, расширяет представления о строении асфальтенов нефтяных дисперсных систем и может быть использована для построения гипотетической модели их молекул. Результаты работы имеют значение для прогнозирования состава светлых фракций продуктов термкрекинга тяжелых нефтяных остатков и более глубокого понимания путей катагенетического преобразования органического вещества в осадочной толще.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Snowdon L.R., Volkman, J.K., Zhang. Z., Tao G., Liu P. The organic geochemistry of asphaltenes and occluded biomarkers // *Organic Geochemistry*. – 2016. – V. 91. – P. 3-15.
2. Cheng B., Zhao J., Yang C.P., Tian Y.K., Liao Z.W. Geochemical evolution of occluded hydrocarbons inside geomacromolecules: a review // *Energy Fuels*. – 2017. – V. 31. – P. 8823-8832.

УДК 621.3.032.35

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОСВЯЗЕЙ СОСТАВА, КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ И ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫХ СВОЙСТВ ЦИНКСУЛЬФИДНЫХ ЛЮМИНОФОРОВ ПРИ ВОЗБУЖДЕНИИ ИОНИЗИРУЮЩИМ ИЗЛУЧЕНИЕМ

О.О. Осьмак

Научный руководитель: к.т.н., Е.В. Зеленина

Санкт-Петербургский государственный технологический институт (Технический университет)

Россия, г. Санкт-Петербург, дом 24-26/49 литера А, Московский проспект, 190013

E-mail: Osmak21@yandex.ru

INVESTIGATION OF THE RELATIONSHIP BETWEEN THE COMPOSITION, CRYSTAL STRUCTURE AND LUMINESCENT PROPERTIES OF ZINC SULFIDE PHOSPHORS WHEN EXCITED BY IONIZING RADIATION

O.O. Osmak

Scientific Supervisor: PhD., E.V. Zelenina

St. Petersburg State Institute of Technology (Technical University) Russia, Saint Petersburg, building 24-26/49

letter A, Moskovsky ave., 190013

E-mail: Osmak21@yandex.ru

Abstract. *The results of ZnS:Cu,Br structuring at different synthesis conditions to improve their radioluminescent performances are presented. It was shown that phosphor synthesis in a quasi-closed space hinders the formation of the luminescence centers that leads to the decrease of brightness.*

Введение. Для разработки эффективных, долговечных твердотельных радиоизотопных светоисточников актуально создание люминесцентных материалов с оптимальным составом, структурой и радиолюминесцентными свойствами. Рабочие характеристики радиолуминофоров на основе ZnS определяются их химическим составом и особенностями их структуры. Поэтому для повышения яркости радиолуминофоров могут быть эффективны различные способы модифицирования кристаллической структуры люминофора, осуществляемые изменением условий синтеза и концентрации активатора. Авторами [1], был разработан способ повышения яркости цинкосульфидных электролюминофоров, путем осуществления твердофазного синтеза в квазизамкнутом пространстве, когда тигель с шихтой для синтеза помещается внутрь другого тигля, заполненного активированным углем. В данной работе этот метод был применен для синтеза радиолуминофоров ZnS:Cu,Br. Данная работа является продолжением серии исследований [2-4] по изучению влияния условий синтеза на радиолюминесцентные характеристики цинкосульфидных люминофоров с целью повышения их эффективности.

Экспериментальная часть. Были синтезированы две серии люминофоров состава ZnS:Cu,Br с концентрациями активатора 0,005-0,02 % масс. Первая серия образцов была синтезирована в квазизамкнутом пространстве («закрытым» способом); вторая серия была синтезирована традиционным «открытым» способом в тигле под слоем активированного угля при 950 °С в течение 1,5 часов. Люминесценция возбуждалась на твердотельном тритиевом источнике, представляющем из себя сорбирующее покрытие из титана, толщиной 0,5 мкм, насыщенное тритием до активности 0,4 Ки.

Фазовый состав определен на рентгеновском дифрактометре Rigaku SmartLab 3; спектры люминесценции сняты на спектрофлуориметре AvaSpec-3648; измерялась на радиометре IL 1700.

Результаты. По данным рис. 1 и рис. 2 видно, что яркость и интенсивность радиolumинесценции образцов, синтезированных «закрытым» способом существенно ниже, чем у образцов, синтезированных классическим способом. Очевидно, это происходит оттого, что вследствие особенностей «закрытого» синтеза, не происходит увода серы из системы и в структуре не образуется вакансий серы V_S , способствующих образованию центров зеленой люминесценции ($Cu_{Zn}^+ Br_S^-$) и ($V_{Zn}^+ Br_S^-$), что видно по пикам на 520 нм на кривых 1 и 2 на рис. 2-а. С ростом концентрации меди (0,02 % масс) медь начинает занимать не только вакансии цинка, но и междоузлия, формируя центры синей люминесценции на 450 нм (кривая 3 на рис. 2-а). В случае «открытого» синтеза при менее жесткой восстановительной атмосфере облегчается увод серы, что способствует формированию центров зеленой люминесценции при малых концентрациях меди (кривая 1 на рис. 2-б). При концентрациях меди 0,01 и 0,02 % масс., медь начинает занимать междоузлия, образуя «синие» центры (кривые 2 и 3 на рис. 2-б).

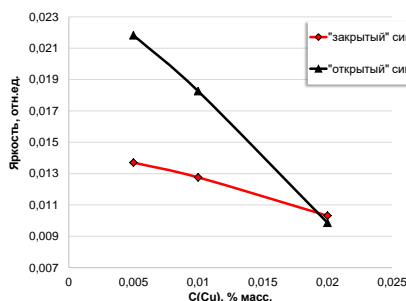


Рис. 1. Яркость радиolumинесценции при разных способах синтеза в зависимости от концентрации активатора

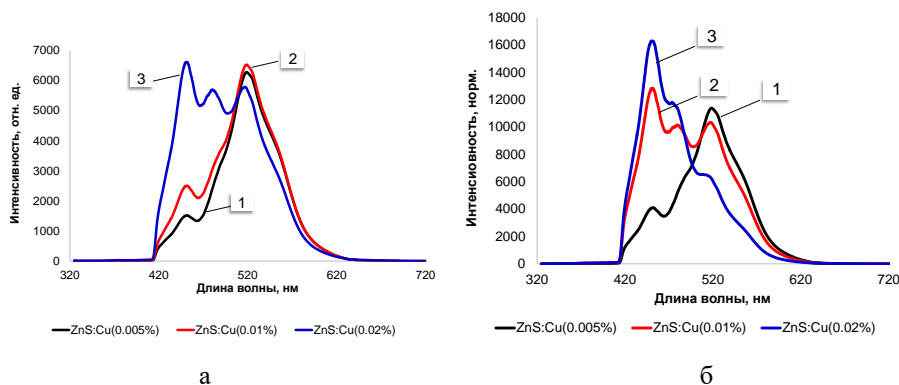


Рис. 2. Спектры люминесценции радиolumинофоров с различной концентрацией активатора, синтезированных «закрытым» - (а) и «открытым» - (б) способами

В предыдущих исследованиях [4] было показано, что для более эффективной радиolumинесценции необходимо формирование двухфазной структуры радиolumинофора с развитой поверхностью раздела фаз. Результаты рентгенофазового анализа показывают, что синтезированные люминофоры имеют преимущественно сфалеритную структуру, и образование значительного вюрцита наблюдается только для образцов с наименьшим содержанием меди (0,005 % масс.). Синтез люминофоров в квазизамкнутом пространстве, так же, как и «открытый» синтез, приводит к

образованию вюрцитной фазы в сфалеритной матрице; причем, для больших концентраций меди, процент вюрцита выше для образцов, синтезированных «закрытым» способом. Сравнение изменений фазового состава и яркости радиolumинесценции (рис. 3) демонстрирует корреляцию яркостных показателей с содержанием вюрцитной фазы для обоих способов синтеза, что согласуется с предыдущими исследованиями. С ростом содержания меди яркость и содержание вюрцита в люминофорах, синтезированных «закрытым» способом, превышают значения, полученные для образцов, синтезированных «открытым» способом. Вероятно, для достижения положительного влияния данного способа синтеза на яркость, обнаруженного авторами [1] необходим более высокий процент активатора, характерный для электролюминофоров.

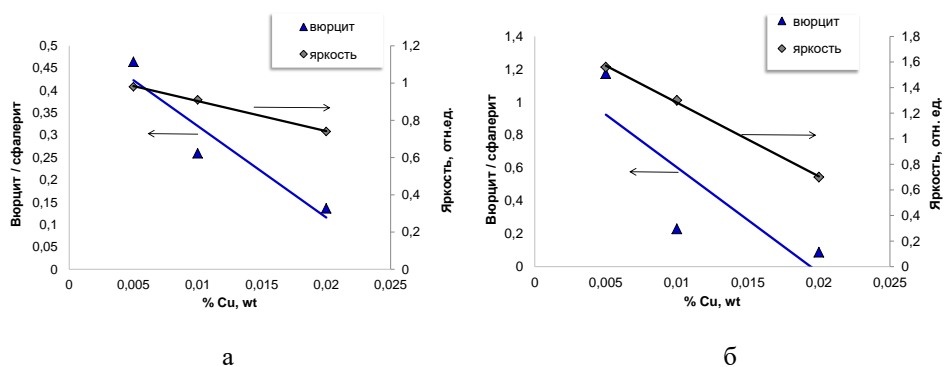


Рис. 3. Изменение фазового состава и яркости радиolumинесценции люминофоров, синтезированных «закрытым» - (а) и «открытым» - (б) способами

Заключение. Изучено влияние условий синтеза ZnS-люминофоров в квазизамкнутом пространстве на их структурные и радиolumинесцентные характеристики. Обнаружено увеличение доли вюрцитной фазы в синтезированных люминофорах, и возрастание яркости радиolumинесценции при наименьших концентрациях активатора. Показано, что синтез в квазизамкнутом пространстве затрудняет образование центров люминесценции, что приводит к падению яркости.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Тищенко С.М., Ищенко Д.А., Ковальков В.И., Голота А.Ф., Ищенко В.М. Влияние препаративных условий на процессы формирования гетерофазных структур в электролюминофорах на основе $A^{II}B^{VI}-Cu_{2-x}S$ // Химия и химическая технология. – 2007. – Т. 50., №7. – С. 33–36.
2. Bakhmetyev V.V., Zelenina E.V., Shvindin M.A. Synthesis of ZnS:Cu,Br radioluminescent phosphors using the electron-beam treatment and studying their characteristics // Journal of Physics: Conference Series – 2021. – Vol. 2056. – P. 1–8.
3. Zelenina E.V., Bakhmetyev V.V., Sychoy M.M., Shvindin M.A. Synthesis and Electron-Beam Modification of Zinc-Sulphide Phosphors for Solid-State Radioluminescent Light Sources (SRLS) // Materials Science Forum – 2021. – Vol. 1040. – P. 35–40.
4. Зеленина Е.В. Разработка твердотельных радиolumинесцентных источников света повышенной яркости: Дисс. ... канд. тех. наук – Санкт-Петербург, 2022. – 145 с.

УДК 66-97

**ПРИМЕНЕНИЕ СПЕКАЮЩИХ ДОБАВОК ПРИ ИЗГОТОВЛЕНИИ КЕРАМИКИ ИЗ ИТРИЙ-
АЛЮМИНИЕВОГО ГРАНАТА**

В.Д. Пайгин, Д.Е. Деулина, Ж. Сюй

Научный руководитель: профессор, д.т.н., О.Л. Хасанов

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050

E-mail: vpaygin@mail.ru

**SINTERING ADDITIVES IN THE MANUFACTURE OF CERAMICS FROM YTTRIUM-ALUMINUM
GARNET**

V.D. Paygin, D.E. Deulina, Z. Sui

Scientific Supervisor: Prof., Dr., O.L. Khasanov

Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050

E-mail: vpaygin@mail.ru

***Abstract.** The dynamics of linear shrinkage of translucent ceramics based on yttrium-aluminum garnet during the spark plasma sintering at a temperature of 1450 °C under the pressure of 100 MPa has been studied. The effect of sintering additives SiO₂ and LiF on the process of spark plasma sintering is discussed in the work. It is shown that the use of lithium fluoride leads to an increase in density and diffuse transmission.*

Введение. Иттрий-алюминиевый гранат (Y₃Al₅O₁₂, YAG) перспективный оптический материал, который используют в квантовой электронике, лазерной технике, люминесцентных детекторах и дозиметрах. Материалы на основе YAG обладают хорошими оптико-люминесцентными и механическими характеристиками, повышенной радиационной и термической стойкостью, высокой температурой плавления [1, 2].

Для изготовления керамики из иттрий-алюминиевого граната используют различные методы: прессование с последующим свободным спеканием, горячее прессование или электроимпульсное плазменное спекание (ЭИПС). Весьма перспективным является метод ЭИПС. Он позволяет получать керамику оптического качества за относительно короткий промежуток времени, обеспечивает высокую плотность, сохранение исходного фазового состава и структуры консолидируемых материалов [2].

Одной из проблем при ЭИПС прозрачной керамики, является загрязнение спекаемого материала углеродом, которое возникает в результате контакта образца с графитовой пресс-формой. Использование спекающих добавок, в частности фторида лития (LiF), позволяет устранить или существенно снизить степень загрязнения [3, 4].

В настоящей работе исследовано влияние фторида лития и диоксида кремния на спекание и оптические характеристики керамики из иттрий-алюминиевого граната.

Экспериментальная часть. Образцы изготавливали из коммерческого нанопорошка иттрий-алюминиевого граната YAG-1 (Baikowski Malakoff Inc., Франция). В качестве спекающих добавок использовали фторид лития (СХК, Россия) и оксид кремния (ЛенРеактив, Россия).

К порошку YAG-1 добавляли порошок LiF или SiO₂ в количестве 0,2 мас.%. Затем порошки смешивали в шаровой мельнице в течение 48 часов по мокрому методу. Полученные смеси сушили на воздухе до полного испарения влаги.

Электроимпульсное плазменное спекание проводили на установке SPS-515S (Syntex Inc., Япония). Процесс проводили в вакууме при температуре 1450 °С под давлением статической подпрессовки 100 МПа. Продолжительность выдержки на заданной температуре спекания составляла 60 мин. Температуру в ходе спекания контролировали инфракрасным пирометром на дне технологического отверстия, выполненного на боковой поверхности графитовой пресс формы. В результате спекания были получены образцы цилиндрической формы диаметром ~14 мм и толщиной ~2 мм.

Перемещение пуансонов (мм), усилие прессования (кН), температуру (°С), силу тока (А), напряжение (В), остаточное давление в вакуумной камере (Па) в режиме реального времени контролировали встроенными средствами технологической установки. Полученные данные использовали для анализа процессов электроимпульсного плазменного спекания исследуемого материала.

Измерение диффузного пропускания образцов проводили на спектрофотометре СФ-56 (ОКБ Спектр, Россия) (рабочий диапазон 190-1100 нм) с применением приставки ПДО-6 (ОКБ Спектр, Россия).

Результаты. Динамика относительной усадки образцов керамики НФП в процессе ЭИПС до температуры 1450 °С под давлением статической подпрессовки 100 МПа представлена на рисунке 1. Видно, что усадочные кривые носят одностадийный характер. Процессы усадки протекают интенсивно, основная их доля приходится на неизотермическую стадию нагрева. Введение добавок LiF и SiO₂ приводит к смещению интервала интенсивной усадки в область меньших температур.

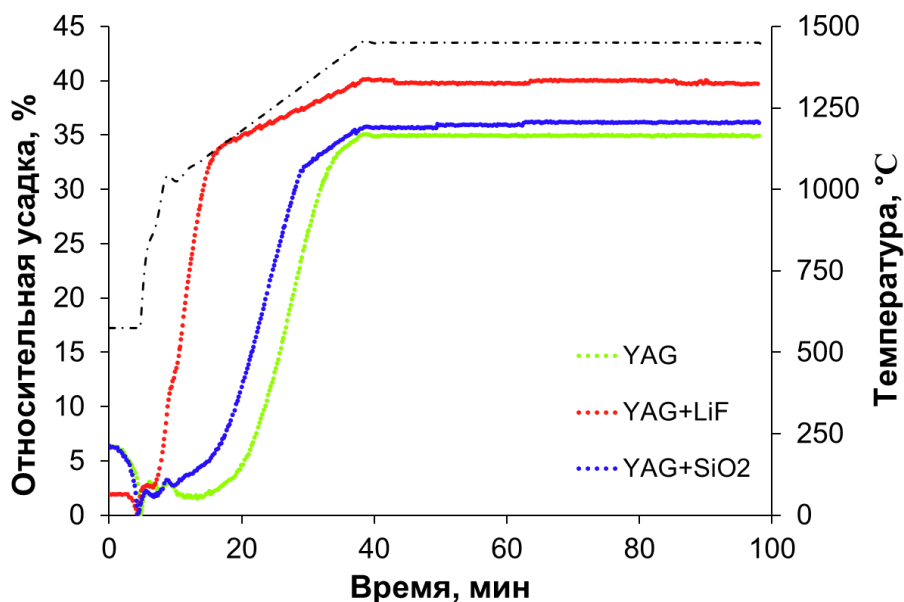


Рис. 1. Динамика относительной усадки образцов керамики YAG при электроимпульсном плазменном спекании

В таблице 1 представлены основные характеристики образцов и интервалы температур интенсивной усадки.

Таблица 1

Интервал температур интенсивной усадки и основные характеристики образцов

Состав	Интервал температур интенсивной усадки °С	Относительная усадка, %	Относительная плотность %	Пропускание на $\lambda=600$ нм, %
$Y_3Al_5O_{12}$	1225-1400	44	97±1	32
$Y_3Al_5O_{12}+SiO_2$	1140-1320	47	95±1	12
$Y_3Al_5O_{12}+LiF$	935-1130	51	98±1	35

Относительная плотность образца YAG, изготовленного без использования спекающих добавок, после ЭИПС составила 97±1%, величина относительной усадки 44%, а диффузное пропускание – 32% на длине волны 600 нм. Введение спекающей добавки SiO₂ привело к понижению относительной плотности до 95±1% и уменьшению диффузного пропускания до 12% на длине волны 600 нм. Величина относительной усадки составила 47%. Введение спекающей добавки LiF привело к повышению относительной плотности до 98±1%, увеличению диффузного пропускания до 35% на длине волны 600 нм. Величина относительной усадки составила 51%.

Закключение. В результате работы, методом ЭИПС, была изготовлена светопропускающая керамика на основе иттрий-алюминиевого граната. Изучено влияние спекающих добавок (SiO₂, LiF) на процесс электроимпульсного плазменного спекания.

Установлено, что добавление SiO₂ и LiF в количестве 0,2 мас.% приводит к смещению интервала интенсивной усадки в область меньших температур.

Показано, что добавление LiF в количестве 0,2 мас.% приводит к повышению относительной плотности на 1% и увеличению диффузного пропускания керамики YAG на 3%.

Исследование выполнено на базе ЦКП НОИЦ «Наноматериалы и нанотехнологии» Национального исследовательского Томского политехнического университета, поддержанного проектом Минобрнауки России № 075-15-2021-710. Работа выполнена в рамках проекта РНФ 21-71-10100.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Пайгин В.Д., Степанова С.А., Валиев Д.Т., Хасанов О.Л., Ваганов В.А., Алишин Т.Р., Калашников М.П., Илела А.Э. Люминесцентная керамика на основе иттрий-алюминиевого граната, полученная традиционным спеканием в воздушной атмосфере // Российские нанотехнологии. – 2019. – Т. 14. – №3-4. – С. 26-31.
2. Xiao Z., Yu S., Li Y., Ruan S., Kong L., Huang Q., Huang Z., Zhou K., Su H., Yao Z., Que W., Liu Y., Zhang T., Wang J., Liu P., Shein D., Allix M., Zhang J., Tang D. Materials development and potential applications of transparent ceramics: A // Materials Science & Engineering R. – 2020. – V. 139. – P. 100518.
3. Meir S., Kalabukhov S., Froumin N., Dariel M.P., Frage N. Synthesis and densification of transparent magnesium aluminate spinel by SPS processing // Journal of the American Ceramic Society. – 2009. – Vol. 92., No.2. – P. 358-364.
4. Frage N., Kalabukhov S., Sverdlov N., Ezersky V., Dariel M.P. Densification of transparent yttrium aluminum garnet (YAG) by SPS processing // Journal of the European Ceramic Society. – 2010. – Vol. 30., No.16. – P. 3331-3337

УДК 621.794.6:621.357.8:661.862'022

**ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ НАПРЯЖЕНИЯ НА СТРУКТУРУ МЕМБРАНЫ АНОДНОГО
ОКСИДА АЛЮМИНИЯ**Пань Мэнхуа, Цзи Синьюй, Цай Дини

Научный руководитель: доцент, к.х.н., Г.А. Воронова

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050

E-mail: 844387070@qq.com**INVESTIGATION OF THE EFFECT OF VOLTAGE ON THE STRUCTURE OF AN ANODIC
ALUMINUM OXIDE MEMBRANE**Pan Menghua, Ji Xinyu, Cai Dingyi

Scientific Supervisor: Assoc. Prof., PhD., G.A. Voronova

Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050

E-mail: 844387070@qq.com

Abstract. *The effect of voltage on the morphology of anodized aluminum oxide (AOA) was studied by anodizing aluminum foils at different voltages, and the surface of the samples was characterized using scanning electron microscopy (SEM) and atomic force microscopy (AFM). The research results show that the anodizing voltage will affect the pore size, and the pore size increases with the increase of the voltage from 40 to 60 V. The results obtained by SEM and AFM are consistent.*

Введение. Алюминий является активным металлом, который легко окисляется на воздухе и самопроизвольно образует сплошную однородную и плотную оксидную пленку. Анодный оксид алюминия представляет собой слой пористой пленки Al_2O_3 , полученный путем анодирования поверхности алюминиевой подложки электрохимическим методом. Будучи пористым наноматериалом, АОА обладает такими характеристиками, как равномерный размер пор, высокая степень упорядоченности, высокая удельная поверхность, стабильные химические и термодинамические свойства, имеет потенциальное прикладное значение в получении металлических нанопроволок, катализе, сенсорах, фильтрации и других областях [1].

Морфология мембраны АОА регулируется такими параметрами процесса получения, как напряжение, время, температура и тип электролита [1, 2]. Контролируя условия и оптимизируя последующие процессы, структуру АОА можно задавать в процессе получения. В связи с этим в данной статье основное внимание уделяется изучению влияния напряжения анодирования на морфологию анодированного алюминия.

Экспериментальная часть. Готовили мембраны анодного оксида алюминия из фольги алюминия чистотой 99,99 % и толщиной 0,5 мм методом анодного оксидирования в два этапа. Алюминий сначала отжигали на воздухе при температуре 450 – 500 °С в течение 4 часов в муфельной печи для снятия остаточных напряжений в структуре металла. Затем образцы подвергали электрополировке в растворе H_3PO_4 (85% по объему) + CrO_3 (92 г/л) при постоянном напряжении 20 В и температуре 60 °С в течение 3

мин для удаления барьерного оксидного слоя. После электрохимической полировки образцы подвергли первой стадии анодирования в электролите 0,3 М НСООН при постоянном напряжении 60 В в интервале 0 – 5 °С в течение 1 часа. Оксидный слой АОА, полученный на первой стадии, удаляли с помощью электрохимического травления в электролите Н₃РO₄ (85% по объему) + CrO₃ (92 г/л). Этот процесс занимал около 30 с при температуре 60 °С. После травливания оксидного слоя, в том же самом электролите (0,3 М НСООН) проводили вторую стадию анодирования при напряжении 40 В (образец №1) и 60 В (образец №2) при температуре 0 – 5 °С в течение 5 часов. Поверхность образцов анализировали с помощью сканирующего электронного микроскопа и атомно-силового микроскопа.

Результаты. На рис. 1 и 2 представлены результаты АСМ-анализа образцов № 1 и № 2. Изображения АСМ были обработаны с использованием программы Gwyddion. Были получены средние значения шероховатости (Ra) 23,7 нм и 33,2 нм для образцов № 1 и 2 соответственно.

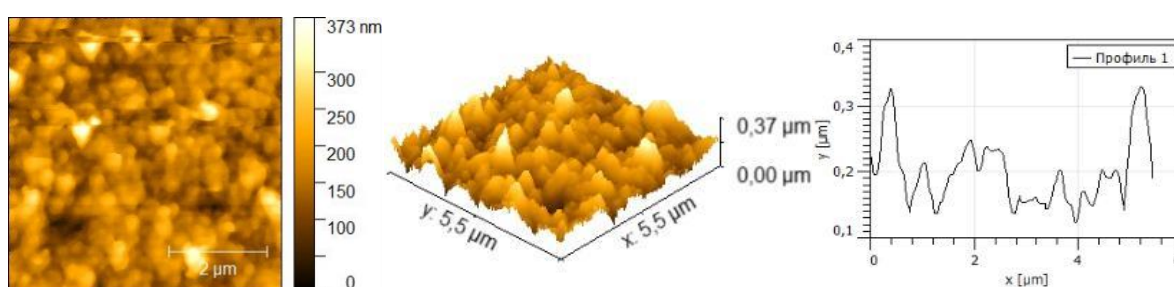


Рис. 1. 2D- и 3D- АСМ-изображения и средний профиль поверхности образца №1

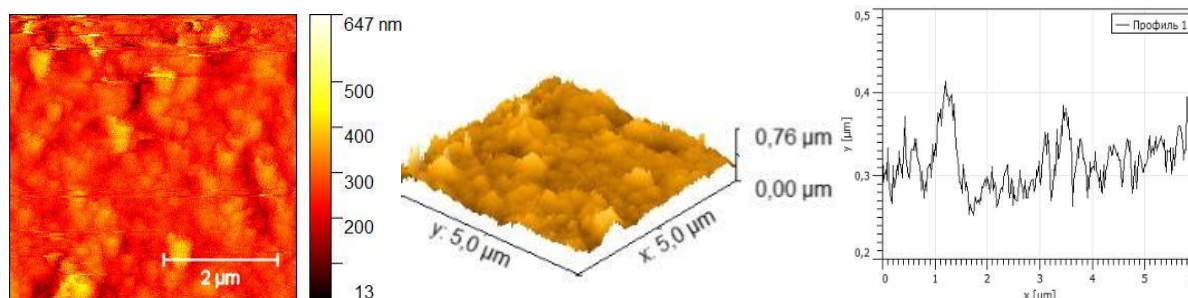


Рис. 2. 2D- и 3D- АСМ-изображения и средний профиль поверхности образца №2

Морфология поверхности пленок АОА образцов № 1 и № 2, изученная методом СЭМ, показана на рис. 3 – 4. Видно, что пленка АОА имеет упорядоченную наноструктуру. При 40 В средний размер пор АОА был меньше, 14 ± 5 нм, а при 60 В средний размер пор составлял 23 ± 7 нм.

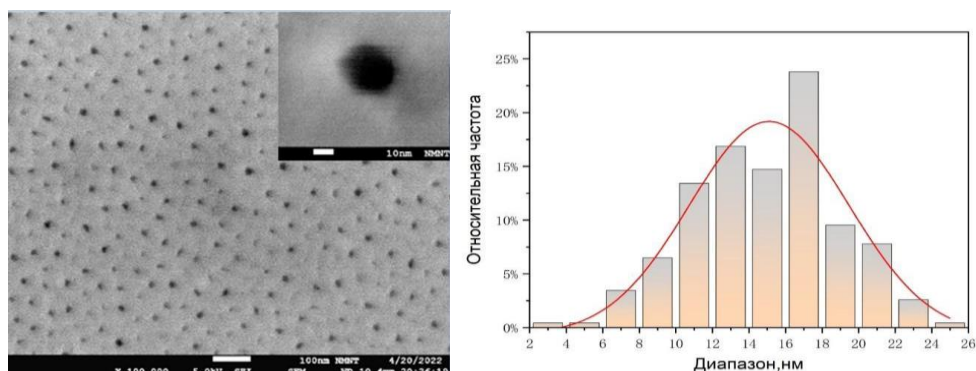


Рис. 3. Слева – СЭМ изображение АОА № 1 (во вставке приведено изображение отдельной поры), справа – распределение пор по размерам

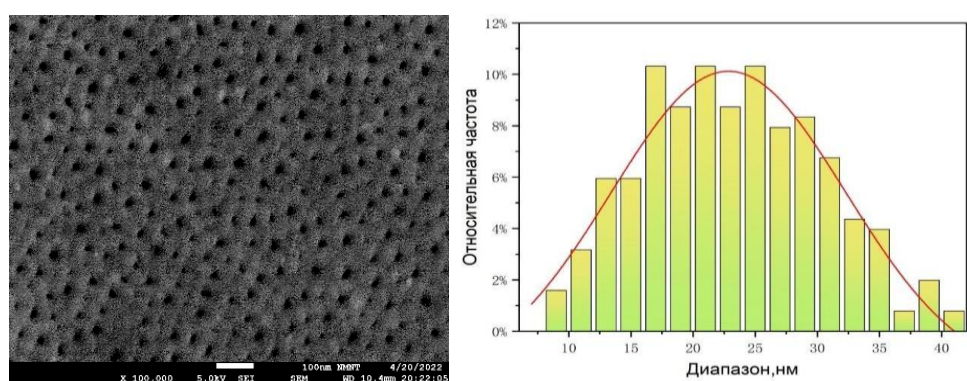


Рис. 4. Слева – СЭМ изображение АОА № 2, справа – диаграмма распределения пор по размерам

Расхождения в размерах, полученных методами СЭМ и АСМ связано с тем, что в методе АСМ зонд сканирует поверхность и получает общий профиль с учетом не только самих пор с диаметром, но и стенок пор.

Заключение. Согласно данным АСМ и СЭМ, напряжение оказывает влияние на свойства АОА. При фиксированной концентрации электролита, температуре и времени анодирования размер пор и шероховатость поверхности АОА увеличиваются с увеличением напряжения анодирования от 40 до 60 В. При 40 В средний размер пор АОА был меньше, 14 ± 5 нм, а при 60 В средний размер пор составлял 23 ± 7 нм.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Cao Guobao, Zhu Wen, LI Jingren, et al. Research progress in preparation of porous anodic aluminum oxide templates // Material Review. – 2014. – V. 28, № 7. – P. 153–157.
2. Han Ting, Wen Peiyuan, Wang Chenyu, et al. Progress in the preparation of porous anodic alumina templates // Materials Review. – 2010. – V. 24, № 1. – P. 115–119.

УДК54.052

**СРАВНЕНИЕ КОМПОНЕНТНОГО СОСТАВА PENTAPHYLLOIDES FRUTICOSA (L.)
O. SCHWARZ РАЗЛИЧНЫХ ПОПУЛЯЦИЙ**

П.И. Пастух, Д.В. Фисенко

Научный руководитель: к.х.н., Д.А. Кургачёв

Национальный исследовательский Томский государственный университет

Россия, г. Томск, пр. Ленина 36, 634050

E-mail: polya.pastukh@yandex.ru

**COMPARISON OF THE COMPONENT COMPOSITION OF THE PENTAPHYLLOIDES
FRUTICOSA (L.) O. SCHWARZ OF VARIOUS POPULATIONS**

P.I. Pastukh, D.V. Fisenko

Scientific Supervisor: Ph.D., D.A. Kurgachev

Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin str., 36, 634050

E-mail: polya.pastukh@yandex.ru

Abstract. *Extracts of Pentaphylloides fruticosa (L.) O. Schwarz were obtained. The quantitative and qualitative composition of the main and by-products was determined by the method of gas chromatography-mass spectrometry. The component composition of different samples of Pentaphylloides fruticosa (L.) O. Schwarz is compared.*

Введение. Значительное количество природных биологически активных веществ (БАВ) растительного происхождения обладает лечебными качествами. Многие современные фитохимические препараты получают извлечением БАВ из лекарственного растительного сырья. Потребление фитопрепаратов способствует повышению иммунитета, регулированию метаболизма с целью восстановления организма пациента после операции, получению недостающих организму важных химических веществ (в том числе жирных кислот, витаминов). Синтез многих лекарственных веществ затруднён в лабораторных и промышленных условиях. В связи с этим актуальной задачей является поиск богатых БАВ природных источников.

Пятилистник кустарниковый – *Pentaphylloides fruticosa* (L.) O. Schwarz (далее *P. fruticosa*) является перспективным источником БАВ. Повышенный интерес к этому растению обусловлен богатством его фенольного и липофильного состава. *P. fruticosa* применяется в народной и традиционной медицине, благодаря своим антиоксидантным, иммуномодулирующим, антимикробным свойствам [1]. *P. fruticosa* содержит ценные БАВ – флавоноиды, дубильные вещества, фенолкарбоновые кислоты, витамины. Липидный состав *P. fruticosa* представлен жирными кислотами: пальмитиновой, линолевой, линоленовой [2]; соединениями стероидного типа: β-ситостерин, стигмастерин, кампестерин [3].

Среди методов экстракции неоспоримыми преимуществами обладает экстракция с применением ультразвука (УЗ): 1) увеличение площади контакта фаз за счёт вытеснения воздуха из пор; 2) частичное разрушение клетки, 3) возникновение значительной разницы концентраций вследствие создания кавитационных полостей, поэтому в качестве метода экстракции была выбрана экстракция с применением УЗ.

Цель данной работы. Сравнительное изучение состава *P. fruticosa* различных популяций методом газовой хромато-масс-спектрометрии.

Экспериментальная часть. Исследовались два образца *P. fruticosa*, собранные в различных условиях произрастания. Место произрастания первого – Бурятия, пос. Аршан, по берегам минерального источника, 476 м. над у. м., 15.08.2022, второго – Бурятия, пос. Жемчуг, термальные воды, болото, 701 м. над у. м., 17.08.2022. Были получены экстракты *P. fruticosa* различных популяций. Образцы были высушены методом воздушно-теневого сушки и измельчены. В качестве экстрагента были использованы метиловый спирт и этилацетат. Экстрагенты смешивали в соотношении (MeOH/EA) 50/50 об. дол. Растительное сырьё помещали в виалы и приливали экстрагент. Затем воздействовали УЗ в течение 6 часов. После этого настаивали в течение 12 часов при комнатной температуре. Далее снова подвергли воздействию УЗ в течение 6 часов.

Результаты. Состав липидной фракции полученных экстрактов исследовали методом ГХ-МС на газовом хромато-масс-спектрометре GCMS – QP2020. Shimadzu Corporation; газовый хроматограф «Хроматэк-Кристалл 5000.2». Колонка капиллярная – DB-35MS, 30 м x 0,25 мм x 0,25 мкм. В качестве газа-носителя выступал гелий.

Таблица 1

Содержание БАВ в *P. fruticosa*

Биологически активное вещество	<i>P. fruticosa</i> (Бурятия, пос. Аршан)	<i>P. fruticosa</i> (Бурятия, пос. Жемчуг)
6 α -Hydroxy-4,4,7 α -trimethyl-5,6,7,7 α -tetrahydrobenzofuran-2(4H)-one ЛолиOLID C ₁₁ H ₁₆ O ₃ , %	0,55	0,30
4-hydroxy-Benzeneethanol Тирозол C ₈ H ₁₀ O ₂ , %	0,60	1,99
3,7,11,15-tetramethyl-2-Hexadecen-1-ol Фитол C ₂₀ H ₄₀ O, %	1,20	1,32
1,3,4,5-Tetrahydroxycyclohexanecarboxylic acid Хинная кислота C ₇ H ₁₂ O ₆ , %	0,69	1,85
Hexadecanoic acid Пальмитиновая кислота C ₁₆ H ₃₂ O ₂ , %	8,65	5,51
Octadecanoic acid Стеариновая кислота C ₁₈ H ₃₆ O ₂ , %	2,00	3,84
(9Z,12Z)-9,12-Octadecadienoic acid Линолевая кислота C ₁₈ H ₃₂ O ₂ , %	2,00	3,84
Stigmast-5-en-3 β -ol β -ситостерин C ₂₉ H ₅₀ O, %	1,30	1,12
(2R)-4,8,12-trimethyltridecyl]-3,4-dihydro-2-1-benzopyran-6-ol α -токоферол C ₂₉ H ₅₀ O ₂ , %	0,47	0,69
7,11,15-trimethyl-3-methylidenehexadec-1-ene Неофитадиен C ₂₀ H ₃₈ , %	3,10	6,41
(6E,10E,14E,18E)-2,6,10,15,19,23-Hexamethyltetracos-2,6,10,14,18,22-hexaene Сквален C ₃₀ H ₅₀ , %	1,25	1,78
Henicosane Гейнэйкозан C ₂₁ H ₄₄ , %	1,39	0,47
Nonacosane Нонакозан C ₂₉ H ₆₀ , %	3,06	0,48

Идентифицированы различные классы биологически активных соединений: кетоны, спирты, кислоты, алканы и алкены. Альдегиды жирных кислот обнаружены в небольшом количестве в обоих

образцах. Благодаря наличию БАВ различной природы *P. fruticosa* комплексно воздействует на организм. Антиоксидантное, антибактериальное и противоопухолевое воздействие обусловлено наличием лолиолоида [4]; антитромбическим и антиаритмическим эффектом обладает тирозол [5]; фитол индуцирует защитную аутофагию и цитотоксической активностью, а также обладает антимикробной активностью [6]; линолевая кислота является одной из двух незаменимых жирных кислот для людей, она используется как основа для производства других [7].

Заключение. При выполнении работы были получены метанольно-этилацетатные экстракты *P. fruticosa* различных популяций, произрастающего в республике Бурятия. В качестве метода экстракции использовалось сочетание мацерации и ультразвуковой экстракции. Методом газовой хромато-масс-спектрометрии идентифицированы основные и побочные компоненты растительного сырья. Определено их количественное содержание. Сравнивалось количественное содержание компонентов в различных образцах *P. fruticosa*.

Работа выполнена в рамках проектной части государственного задания Министерства науки и высшего образования России в сфере научной деятельности (проект № FSWM-2021-0007).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Чекина Н.А., Чукаев С.А., Хобракова В.Б. Фармакологическая эффективность пятилистника кустарникового в профилактике и лечении сахарного диабета // Acta Biomedica Scientifica. – 2010. – Vol. 73, №3. – P. 379-381.
2. Nikolaeva, I.G., Radnaeva, L.D., Taraskin, V.V. et al. Fatty-Acid Compositions of Pentaphylloides fruticosa and *P. parvifolia* // Chem Nat Compd. – 2015. – Vol. 51, №6. – P. 758-759.
3. Ганенко Т.В., Верещагин А.Л., Семенов А.А. Химический состав *Potentilla fruticosa*. III. Флавоноиды и свободные стерины // Химия природных соединений. – 1991. – Vol. 9, №2. – P. 285.
4. Parsaeimehr A., Lutz G.A. // Algae as a Novel Source of Antimicrobial Compounds: Current and Future Perspectives // Antibiotic Resistance. – 2016. – V. 18. – P. 377-396.
5. Крысин А.П., Сорокина И.В., Шульц Э.Э. Кардиопротекторное действие п-тирозол в острый период сердечно-сосудистой и церебральной ишемии // Химия в интересах устойчивого развития. – 2019. – Vol. 27, №4. – P.365-372.
6. Muhammad T.I., Eunüs S.A., Shaikh J.U. [et al.]. Phytol: A review of biomedical activities // Food and Chemical Toxicology. – 2018. – V. 121 – P. 82-94.
7. Simopoulos, A.P. The importance of the omega-6/omega-3 fatty acid ratio in cardiovascular disease and other chronic diseases // Experimental Biology and Medicine. – 2008. – V. 233, № 6. – P. 674-688.

УДК 662.612

**ХАРАКТЕРИСТИКИ ШЛАКОВАНИЯ ТОПКИ ПАРОВОГО КОТЛА С ФАКЕЛЬНЫМ
СЖИГАНИЕМ ТВЕРДОГО ТОПЛИВА ПРИ ПЕРЕВОДЕ НА КОМПОЗИЦИОННОЕ ЖИДКОЕ
ТОПЛИВО**

К.К. Паушкина

Научный руководитель: д.т.н., Д.О. Глушков

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050

E-mail: kkp1@tpu.ru

**SLAGGING CHARACTERISTICS OF A STEAM BOILER FURNACE WITH FLARE COMBUSTION
OF SOLID FUEL WHEN SWITCHING TO COMPOSITE SLURRY FUEL**

K.K. Paushkina

Scientific Supervisor: Dr., D.O. Glushkov

Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050

E-mail: kkp1@tpu.ru

***Abstract.** Two interconnected mathematical models have been developed to describe slagging of a steam boiler furnace at the macro and micro levels. The macro-level model is implemented in Ansys Fluent. Using the fuel characteristics and temperature in the furnace, this model can predict the characteristics of ash formation on heat exchanger tubes when the melting temperature of the mineral part of solid fossil fuel is exceeded. The obtained values of slagging rates are used as initial data in the software implementation of the original Matlab microlevel model. Under conditions of dynamic change in the thickness of the slag layer, this model can evaluate the heat transfer characteristics in the hot gas/slag layer/tube wall/water coolant system. The results showed that switching a coal-fired boiler from a solid fossil fuel to a fuel slurry will improve stability and uninterrupted boiler operation due to a lower slagging rate. The combustion of coal water slurries with petrochemicals compared with coal-water fuel is characterized by higher maximum temperatures in the furnace (13–38% higher) and a lower average growth rate of slag deposits (5% lower), which reduces losses during heat transfer from flue gases to water coolant by 2%.*

Введение. Композиционные топлива на основе углеродсодержащих промышленных отходов и сточных вод, в том числе содержащих нефтепродукты, перспективны для практического применения в условиях дефицита и роста цен на традиционные энергетические ресурсы. Вовлечение отходов угле- и нефтепереработки в виде водоугольных топлив (ВУТ) и органоводоугольных топлив (ОВУТ) в промышленную теплоэнергетику позволит снизить экологическую нагрузку на окружающую среду не только за счет сокращения площадей полигонов для складирования отходов, но также благодаря уменьшению объема выбросов парниковых газов.

При переводе котлов на непроектные композиционные топлива, содержащие низкосортные горючие компоненты и воду, температура пламени в топке, как правило, снижается. Вместе с тем, проблема шлакования остается актуальной, т.к. добавки к многокомпонентным топливам из числа промышленных отходов и биомассы характеризуются относительно высоким содержанием щелочных и

щелочноземельных металлов. Структура золошлаковых отложений при сжигании ВУТ и ОВУТ может быть многослойной и неоднородной по химическому составу, что осложняет борьбу с этим негативным эффектом стандартными средствами.

Целью данной работы является численное моделирование в рамках двух разработанных взаимосвязанных математических моделей процесса шлакования топки парового котла с факельным сжиганием топлива и исследование влияния параметров процесса горения для трех топлив (угольная пыль, капли ВУТ и ОВУТ) на характеристики шлакования поверхностей нагрева. Разработанный прогностический аппарат является одним из компонентов комплексного алгоритма оценки перспектив практического применения композиционных топлив вместо твердых ископаемых топлив.

Экспериментальная часть. *Шлакование топки котла на макроуровне.* Объектом исследования являлась топка парового котла БКЗ-210-140Ф ($D_{ss}=210$ т/час, $P_{ss}=14$ МПа, $T_{ss}=560$ °С). Внутренние поверхности топки размерами $7424 \times 7808 \times 24$ 000 мм полностью экранированы трубами диаметром 60 мм (толщина стенки 5.5 мм) с шагом 64 мм. Горелки расположены в один ярус по углам топки и направлены тангенциально к условной окружности в центре топки диаметром 900 мм. Ширина горелки 670 мм, высота 2270 мм.

Численные исследования выполняли с использованием коммерческого пакета ANSYS FLUENT. Факел топливно-воздушной смеси в топке задавался в модели как двухфазная турбулентная система течений, состоящая из газа и твердой фазы. Для газа формулирование осредненных по времени уравнений сохранения массы, движения и энергии выполнялось с использованием Эйлера подхода с учетом межфазного взаимодействия. Для твердой фазы траектории частиц вычислялись с помощью модели случайного блуждания частиц (Лагранжев подход) с учетом термофореза и времени жизни случайных вихрей. Горение частиц твердой фазы в модели реализовано в виде следующей последовательности стадий: инертный нагрев, испарение влаги, выход летучих веществ и горение коксового остатка. В проведенных численных расчетах была использована сетка с количеством элементов 0.5×10^6 .

Численное моделирование процесса горения в топке проводилось для трех топлив: бурый уголь Большесырского месторождения, Канско-Ачинский угольный разрез, Красноярский край, Российская Федерация (далее – уголь); водоугольное топливо (ВУТ) – суспензия на основе угля, состоящая из 50 % мас. угля и 50 % мас. воды; органоводоугольное топливо (ОВУТ) – суспензия на основе угля, состоящая из 45 % мас. угля, 45 % мас. воды и 10 % мас. отработанного моторного масла.

Шлакование топки котла на микроуровне. Предполагалось, что труба диаметром $d = 60$ мм в начальный момент времени $t = 0$ находится в разогретой газовой среде $T = T_g$. В процессе горения топлива ($t > 0$) на поверхности трубы начинает формироваться слой шлака толщиной δ_a . Предельное значение толщины слоя шлака задавали равным 7 мм, т.к. дальнейшее увеличение слоя ограничено межтрубным расстоянием [1]. Скорости формирования слоя шлака при сжигании разных топлив принимались по результатам численных исследований в рамках модели топки котла на макроуровне. Температура ($T_s=560$ °С) и давление ($P_s=14$ МПа) пароводяной смеси внутри экранных трубах задавали согласно [2].

Численное моделирование шлакования экранных труб при сжигании различных видов топлива выполнено для системы «стальная труба – слой золы – разогретые дымовые газы» при соответствующих теплофизических свойствах веществ и материалов. Размер области решения задачи $L = 10$ мм; толщина

стенки трубы $\delta_s = 5.5$ мм; начальная температура стенки $T_0 = 293$ К; температура дымовых газов $T_g = 1200\text{--}1500$ К; коэффициент теплоотдачи от пароводяной среды к внутренней стенке трубы $\alpha_1 = 2 \cdot 10^5$ Вт/(м²·К); коэффициент теплоотдачи от дымовых газов к внешней стенке трубы $\alpha_2 = 50$ Вт/(м²·К); степень черноты дымовых газов $\epsilon = 0.8$; постоянная Стефана-Больцмана $\sigma = 5.67 \cdot 10^{-8}$ Вт/(м²·К⁴); массовая скорость формирования золы при сжигании топлива: для угля $w_m = 38.061 \cdot 10^{-3}$ кг/(м²·с), для ВУТ $w_m = 3.255 \cdot 10^{-3}$ кг/(м²·с), для ОВУТ $w_m = 3.101 \cdot 10^{-3}$ кг/(м²·с).

Результаты. При сжигании в котле угольной пыли в разных точках расчетной зоны температура варьировалась в широком диапазоне – 300–1800 °С. При сжигании ВУТ значения температуры менялись от 200 °С до 1200 °С; при сжигании ОВУТ – от 200 °С до 1350 °С. При этом температура дымовых газов в верхней части топки вблизи ширмовых пароперегревателей имела приблизительно одинаковые значения независимо от типа сжигаемого топлива – 1000–1050 °С. Согласно расчетам, угольное топливо имеет самые высокие пиковые температуры и самую высокую степень выгорания, но в то же время самую высокую массовую скорость роста отложений. Применение ВУТ вместо угля позволяет снижать среднюю скорость шлакования поверхностей топки почти в 12 раз. Однако сжигание ВУТ характеризуется достаточно низкими температурами в топке и низкой степенью выгорания по сравнению с пылеугольным топливом за счет содержания значительной доли воды в составе.

Скорости приращения слоя золы на поверхности трубы для различных видов топлива: уголь – 0.90 мм/мин.; ВУТ – 0.077 мм/мин.; ОВУТ – 0.07 мм/мин.

Заключение. Полученные результаты показали, что сжигание ВУТ и ОВУТ вместо угольного топлива сопряжено с некоторым снижением температуры в топке котла (на 450–600 °С). Степень выгорания твердых частиц при сжигании ВУТ была минимальной (94.5 %), хотя ОВУТ выгорало с примерно таким же уровнем конверсии, как и сухой уголь (около 97 %).

Замена угля на суспензионное топливо, вероятно, будет способствовать улучшению стабильности и бесперебойности работы котла в контексте влияния шлакования на эти показатели. За счет более низкой скорости шлакования и меньших площадей, подверженных нарастанию золы, частота проведения очистных мероприятий, а также замены непригодных металлических поверхностей будет меньше. Процесс сжигания ОВУТ, по сравнению с ВУТ, демонстрирует более высокие пиковые температуры в топке (выше на 13–38 %) и более низкую среднюю скорость роста отложений (ниже на 5 %) и сопряженные с этим более низкие потери теплового потока (ниже на 2 %) на теплообменных поверхностях.

Исследование выполнено при поддержке гранта РФФ № 22-23-00040.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Zhou H., Zhang K., Li Y., Zhang J., Zhou M. Simulation of ash deposition in different furnace temperature with a 2D dynamic mesh model // Journal of the Energy Institute. – Elsevier, 2019. – Vol. 92., No 6. – P. 1743–1756.
2. Thermal calculation of boilers (normative method), third edition, revised and expanded. – St. Petersburg, 1998. – 258 p.

УДК 544.47

**ВЛИЯНИЕ СПОСОБОВ ВВЕДЕНИЯ МЕДИ НА ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА
ТЕМНОГО TiO₂, ПОЛУЧЕННОГО ИМПУЛЬСНОЙ ЛАЗЕРНОЙ АБЛЯЦИЕЙ**

А.Д. Пименов, О.А. Реутова

Научный руководитель: доцент, к.ф.-м.н. В. А. Светличный

Национальный исследовательский Томский государственный университет,

Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, 634050

E-mail: pimenovsocial@gmail.com

**EFFECT OF COPPER INTRODUCTION METHODS ON THE PHOTOCATALYTIC PROPERTIES
OF DARK TiO₂ OBTAINED BY PULSE LASER ABLATION**

A.D. Pimenov, O.A. Reutova

Scientific Supervisor: Ass. Prof., Dr. V.A. Svetlichnyi

Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin str., 36, 634050

E-mail: pimenovsocial@gmail.com

***Abstract.** In this work, photocatalysts based on titanium dioxide (TiO₂) were obtained by pulsed laser ablation using various methods for introducing copper-containing nanoparticles (NPs). The physicochemical characteristics of the obtained materials and photocatalytic properties were studied in the reaction of decomposition of model organic dyes of rhodamine B and phenol by irradiation with LED 375 nm. The introduction of copper compounds by creating a type II heterostructure leads to an increase in photocatalytic activity.*

Введение. Использование горючего ископаемого, увеличение химического производства и потребление энергии приводит к большим выбросам вредных веществ в окружающую среду, что приводит к ухудшению экологической и энергетической ситуации на планете [1]. Токсичные вещества такие как красители, антибиотики, соединения токсичных металлов попадают в окружающую среду по сточным водам [2]. Использование фотокатализа является безопасной и экологичной технологией для процессов окисления различных загрязняющих веществ и глубокой минерализации органических соединений. Одним из наиболее перспективных материалов для фотокатализа является диоксид титана (TiO₂), благодаря его широкой доступности, химической стабильности, отсутствию токсичности и высокой фотокаталитической активности. Чистый TiO₂ обладает низкой эффективностью в видимом диапазоне света из-за широкой запрещенной зоны и быстрой рекомбинацией фотоиндуцированных носителей зарядов. Данные проблемы могут быть решены различными путями, например, методом допирования металлами (Pt, Pd, Au, Ag, Cu) и неметаллами (N, F) для модифицирования зонной структуры TiO₂ [1] и создание гетероструктур II типа (Cu₂O-TiO₂) для эффективного разделения и переноса носителей заряда между двумя полупроводниками разных типов. Альтернативой дорогостоящим металлам, в качестве допанта, может служить медь благодаря возможности увеличения времени жизни носителей заряда и расширения диапазона поглощения видимого света [3].

Целью данной работы является исследование влияния способа введения медьсодержащих НЧ Cu на фотокаталитические свойства высокодефектного TiO₂ в реакции разложения модельных органических красителей.

Экспериментальная часть. Исходные коллоиды Ti_H_2O и Cu_H_2O для фотокатализатора были получены методом импульсной лазерной абляции металлических мишеней Ti (99,99 %) и Cu (99,95 %) в дистиллированной воде с использованием Nd:YAG-лазера (параметры лазерного излучения: $\lambda = 1064$ нм, $\tau = 7$ нс, $\nu = 20$ Гц). Для синтеза образца 0,5 масс. % $Cu-TiO_2$ использовали смесь двух коллоидных растворов титана и меди с дальнейшей ультразвуковой обработкой, высушиванием на часовом стекле и прокалкой при температуре 400 °С. Образец 0,5 масс. % Cu_2O-TiO_2 был получен путем смешивания и перетирания в агатовой ступке порошков (механоактивацией), полученные высушиванием коллоидного раствора Ti_H_2O с отжигом при $T = 400$ °С и раствора Cu_H_2O без дополнительной термической обработки. Образцы сравнивались с чистым TiO_2 , полученным из коллоида при сушке и отжиге $T = 400$ °С.

Образцы характеризовались методами рентгенофазового анализа, просвечивающей электронной микроскопии и УФ-видимой абсорбционной спектроскопии.

Фотокаталитическую активность образцов оценивали в реакции разложения родамина Б при облучении светодиодом ($\lambda_{п} = 375$ нм) по спектрам поглощения и изменению его максимума поглощения ($\lambda_{max} = 553$ нм) и разложения фенола по спектрам фотолуминисценции ($\lambda_{ex} = 270$ нм).

Результаты. Характеристики полученных образцов приведены в таблице 1. Согласно результатам РФА, образец TiO_2 без примесей состоит преимущественно из фазы анатаза с долей фазы рутила. Добавка меди и создание гетероструктуры приводит к формированию третьей фазы – брукита, что характерно для смешанных систем. Темный TiO_2 , полученный лазерной абляцией металлической мишени Ti , имеет интенсивную полосу поглощения в диапазоне длин волн до 390-410 нм, связанное с электронным переходом $O^{2-} \rightarrow Ti^{4+}$ и длинноволновое плечо, связанное с поглощением дефектов различной природы [4]. У смешанных образцов наблюдается сдвиг спектра в длинноволновую область, что может быть обусловлено появлением примесных энергетических подуровней 3d и 4s орбиталями Cu^{2+} и Cu^+ [3]. Ширина запрещенной зоны (E_g) исследуемых фотокатализаторов определена с помощью метода Таука и составляет 3,05 эВ для TiO_2 и 3,03 эВ для $Cu-TiO_2$ и Cu_2O-TiO_2 .

Таблица 1

Характеристики образцов

Образцы	Фазовый состав, масс. %			E_g , эВ	Константа скорости реакции, $ч^{-1}$	
	Анатаз	Рутил	Брукит		Родамин Б	Фенол
TiO_2	67	33	-	3,05	0,40	0,10
0,5% $Cu-TiO_2$	83	3	10	3,03	0,39	0,10
0,5% Cu_2O-TiO_2	89	3	8	3,03	0,78	0,12

Фотокаталитические свойства образцов оценивали по разложению родамина Б и фенола под действием УФ излучения (LED 375 нм) в течение 8 часов. При разложении родамина Б, в присутствии всех катализаторов наблюдается гипсохромный сдвиг максимума поглощения красителя, что обусловлено процессом N-деэтилирования, с образованием промежуточного соединения родамина 110 с максимумом поглощения 498 нм (рисунок 1а). С увеличением времени облучения происходит полное разрушение ароматических кольцевых структур молекулы родамина 110 и обесцвечивание раствора.

В реакции фотокаталитического разложения фенола за 8 часов происходит частичное разрушение ароматической структуры красителя (рисунок 1б,в), а также образование промежуточных продуктов: п-бензохинона ($\lambda_{\text{abs}} = 245 \text{ нм}$) и гидрохинона ($\lambda_{\text{abs}} = 292 \text{ нм}$).

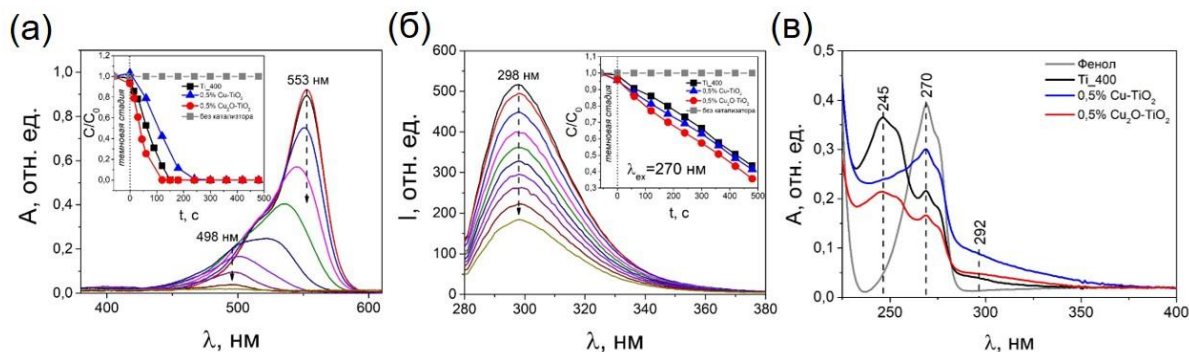


Рис. 1. Фотокаталитическое разложение (а) родамина Б и (б), (в) фенола, облучением LED 375 нм

Заключение. В результате проведенных исследований было изучено влияние способов введения меди на структуру и фотокаталитические свойства TiO_2 , полученного методом импульсной лазерной абляции. Медь способствует замедлению образования фазы рутила и увеличению фотокаталитически активной фазы анатаза, а также формированию фазы брукита. Наличие в образцах меди смещает край полосы поглощения в длинноволновую область спектра, что делает исследуемые фотокатализаторы более активными при облучении видимым светом. Допирование медью приводит к увеличению доли активной фазы TiO_2 и количества дефектов в структуре, что способствует увеличению поглощения в видимом диапазоне и эффективному разделению носителей заряда. Наибольшую активность проявил образец 0,5% $\text{Cu}_2\text{O-TiO}_2$, полученный механоактивацией для формирования гетероструктуры II типа.

Исследование поддержано Российским научным фондом (Грант №19-73-30026).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Shneider J., Matsuoka M., Takeuchi M., Zhang J., Horiuchi Y., Anpo M., Bahnemann D.W. Understanding TiO_2 photocatalysis: Mechanism and materials // Chemical reviews. – 2014. – Vol. 114., №19. – P. 71–77.
2. Serpone N., Borgarello E., Pelizzetti E. Photoreduction and photodegradation of inorganic pollutants: II. Selective reduction and recovery of Au, Pt, Pd, Rh, Hg, and Pb // Photocatalysis and Environment: Trends and Applications. – 1988. – P. 527-565.
3. Ya J., Yang N., Hu F., Liu Z., Lei E. Preparation and activity evolution of $\text{TiO}_2/\text{Cu-TiO}_2$ composite catalysts // Journal of Sol-Gel Science and Technology. – 2015. – Vol. 73. – P. 322-331.
4. Fakhruddinova E.D., Shabalina V.A., Gerasimova M.A., Nemoykina A.L., Vodyankina O.V., Svetlichnyi V.A. Highly defective dark nano titanium dioxide: Preparation via pulsed laser ablation and application // Materials. – 2020. – Vol. 13, №9. – P. 2054.

УДК 538.971

**МАРЛЯ МЕДИЦИНСКАЯ, МОДИФИЦИРОВАННАЯ НАНОЧАСТИЦАМИ ZnO-Ag,
С ВЫСОКОЙ АНТИБАКТЕРИАЛЬНОЙ АКТИВНОСТЬЮ**А.О. Речкунова¹, А.М. Волков²Научный руководитель: д.т.н., М.И. Лернер¹¹Институт физики прочности и материаловедения СО РАН,
Россия, г. Томск, просп. Академический, 2/4, 634055²Сибирский государственный медицинский университет,
Россия, г. Томск, Московский тракт, 2, 634050E-mail: rechkunova_ao@ispms.ru**MEDICAL COTTON MODIFIED WITH ZnO-Ag NANOPARTICLES,
WITH ENHANCED ANTIBACTERIAL ACTIVITY**A.O. Rechkunova¹, A.M. Volkov²Scientific Supervisor: Dr., M.I. Lerner¹¹Institute of Strength Physics and Materials Science of SB RAS, Russia, Tomsk, pr. Akademicheskii, 2/4, 634055²Siberian State Medical University, Russia, Tomsk, Moskovsky Trakt, 2, 634050E-mail: rechkunova_ao@ispms.ru

Abstract. *Abstract. In the present study we consider the possibility of using materials treated with ZnO/Ag nanoparticles as dressings for the treatment of wounds of various etiologies. The results of the study showed that the modified gauze has an antibacterial effect against aureus and inhibits the growth of pathogenic microflora. In addition, the samples do not lose their antibacterial activity after washing cycles, which indicates the possibility of their repeated use, including bandages.*

Ведение. В настоящее время медицинская марля находит широкое применение для изготовления индивидуальных перевязочных материалов. Однако, обладая хорошей влагоемкостью, она является благоприятной средой для роста различных микроорганизмов [1], размножение которых приводит к повреждению заживающих тканей [2]. Для придания антимикробной активности хлопковым волокнам используют ряд агентов, включая N-галамины [3], хитозан [4], триклозан [5], антибиотики [6] и т.д. В ответ на быстрый рост микробной устойчивости в качестве потенциальных противомикробных препаратов привлекают значительное внимание наночастицы металлов и их соединений [7]. Поэтому в качестве альтернативы рассматривают наночастицы оксидов металлов для решения данной проблемы.

Исследована антимикробная активность хлопковых волокон, модифицированных неорганическими наночастицами (Ag, Ag₂O, AgCl, ZnO, TiO₂, ZrO₂, Cu₂O, CuO и MgO) [2]. Наночастицы оксида цинка обладают высокой химической стабильностью, фотоэлектронными свойствами, антимикробной активностью, низкой токсичностью и стоимостью, что способствует его применению в биологических исследованиях, а также они обладают выраженной антибактериальной активностью по отношению к микроорганизмам [8]. Легирование наночастиц ZnO является перспективным подходом для улучшения его антибактериальных свойств. Лучшим кандидатом в качестве добавки является серебро, которое также

обладает выраженными антимикробными, противовоспалительными свойствами, его применение при лечении ран обеспечивает раневую асептику [9]. Совмещение двух этих антибактериальных компонентов может дать синергетический антибактериальный эффект, что позволит модифицировать данными наночастицами различные волокна для последующего лечения ран. В настоящей работе мы сообщаем о простом методе модификации медицинской марли наночастицами (НЧ) ZnO/Ag. Полученный материал обладал высокой антибактериальной активностью, которая сохранялась после 5 циклов стирки.

Экспериментальная часть. НЧ ZnO/Ag были получены совместным электрическим взрывом цинковой и серебряной проволочек в кислородосодержащей атмосфере (Ar+15 % об. O₂). НЧ были охарактеризованы методами просвечивающей электронной микроскопии (JEM-100, LEOL), рентгенофазового анализа (Shimadzu XRD-6000), тепловой десорбции азота (Сорбтометр М, Катакон), дзета-потенциал НЧ определен по их электрофоретической подвижности (ZetaSizer Nano, Malvern ZSP). Медицинскую марлю (Sionbiotext) модифицировали методом прямого погружения в суспензию наночастиц ZnO/Ag. Предварительно суспензию НЧ обрабатывали при помощи ультразвука (ВУ-09-«Я-ФП»-01) в течение 15 мин. Модифицированный материал был охарактеризован методом сканирующей электронной микроскопии (LeoEvo 50 XVP, Carl Zeiss). Антибактериальная активность материала до и после модификации была оценена с помощью метода ААТСС 100: 2019 – Test Method for Antibacterial Finishes on Textile Materials в отношении бактерий *S. aureus* ATCC 25923. Кроме того, была проверена возможность повторного использования модифицированного материала после 5 циклов стирки.

Результаты. В результате электрического взрыва цинкового и серебряного проводников в кислородосодержащей атмосфере были получены НЧ ZnO/Ag. установлено, что наночастицы имеют морфологию янус-наночастиц (рис. 1). Фазовый состав наночастиц представлен фазами ZnO со структурой вюрцит и Ag с гранецентрированной кубической решеткой. Средний размер наночастиц составил 55 нм, дзета-потенциал – 22 мВ, удельная поверхность – 13 м²/г. На СЭМ-изображениях волокон до (рис. 2а) и после (рис. 2б) модификации видно, что наночастицы ZnO/Ag равномерно распределены по поверхности волокна (рис.2).

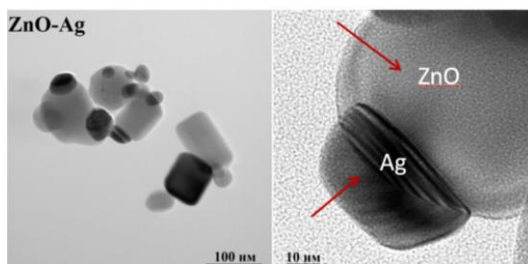


Рис.1. ПЭМ изображение НЧ ZnO/Ag

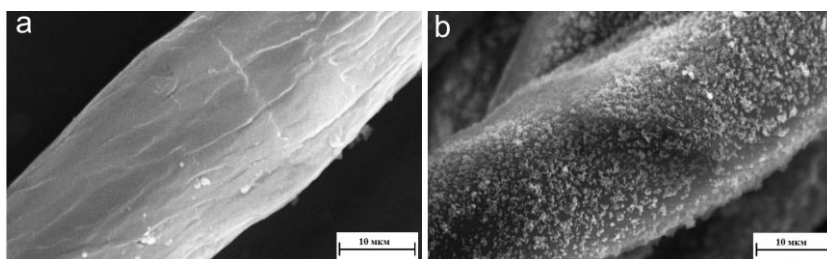


Рис. 2. СЭМ изображение марли до (а) и после (б) модификации НЧ ZnO/Ag

Оценка антимикробной активности образцов в отношении *S. aureus* показала, что марля, обработанная суспензией наночастиц ZnO/Ag на 100 % подавляет рост бактериальной культуры (рис. 3а) по сравнению с образцом марли без НЧ (рис. 3б).

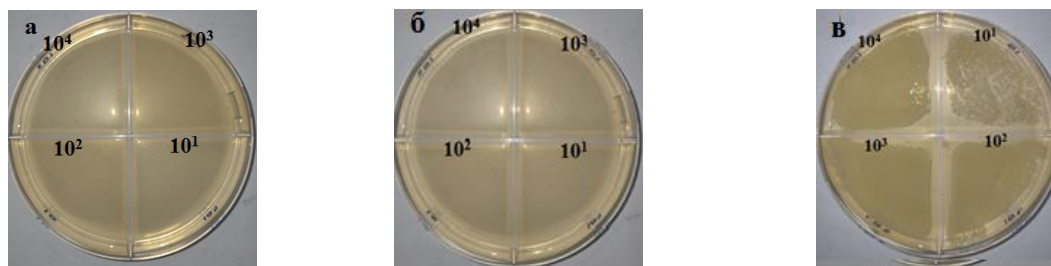


Рис.3. Фотографии чашек Петри с бактериями *S.aureus*, выросшими после инкубирования на поверхности образцов марли, модифицированной НЧ до (а) и после 5 циклов стирки (б), марля без модификации (в)

Показана возможность многократного использования марли, модифицированной НЧ ZnO/Ag, после 5 циклов «стирки» антимикробная активность образцов сохраняется (рис. 3б).

Закключение. В результате работы были совместным электрическим взрывом двух скрученных между собой проволочек из цинка и серебра в кислородосодержащей атмосфере получены наночастицы ZnO/Ag. Полученными наночастицами была модифицирована марля SIONBIOTEXT, которая после обработки проявляет антибактериальные свойства по отношению к *S. aureus*. Кроме того, материал не утрачивает антибактериальный эффект даже после 5 циклов стирки, что говорит о возможности его применения в качестве повязок для лечения ран различной этиологии.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИФПМ СО РАН, тема FWRW-2022-0002.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Errokh A. Cheikhrouhou W., Ferraria A.M., Botelho do Rego A.M., Boufi S. Cotton decorated with Cu₂O-Ag and Cu₂O-Ag-AgBr NPs via an in-situ sacrificial template approach and their antibacterial efficiency // Colloids and Surfaces B: Biointerfaces. – 2021. – Vol. 200. – P. 111600.
2. Granados A., Pleixats R., Vallribera A. Recent advances on antimicrobial and anti-inflammatory cotton fabrics containing nanostructures // Molecules. – 2021. – Vol. 26., No.10. – P. 3008.
3. Nawaz R. et al. Cost-effective fabrication, antibacterial application and cell viability studies of modified nonwoven cotton fabric // Scientific Reports. – 2022. – Vol. 12., No.1. – P. 2493.
4. Flinčec Grgac S. et al. The chitosan implementation into cotton and polyester/cotton blend fabrics // Materials. – 2020. – Vol.13. – No.7. – P. 1616.
5. Trinh H. T. K., Huong B. M. The Application of Triclosan in antibacterial finishing on 100% cotton fabric // VNUHCM Journal of Engineering and Technology. – 2021. – Vol. 4., No.4. – P. 1277-1283.
6. Xu A. Y., McGillivray D. J., Dingley A. J. Active antibacterial coating of cotton fabrics with antimicrobial proteins // Cellulose. – 2021. – T. 28., №.12. – P. 8077-8094.
7. Frei A., Verderosa A.D., Elliott A.G., Zuegg J., Blaskovich M.A. Metals to combat antimicrobial resistance // Nature Reviews Chemistry. – 2023. – Vol. 7 – P. 1-23.
8. Ali A., Phull A.-R., Zia M. Elemental Zinc to Zinc Nanoparticles: Is ZnO NPs Crucial for Life? Synthesis, Toxicological, and Environmental Concerns. // Nanotechnology Reviews, 2018. – Vol. 7., No.5. – P. 413–441.
9. Kim J. S. et al. Antimicrobial effects of silver nanoparticles //Nanomedicine: Nanotechnology, biology and medicine. – 2007. – Vol. 3., No. 1. – P. 95-101.

УДК 615.322

**ОПРЕДЕЛЕНИЕ КАЧЕСТВЕННОГО СОСТАВА ЭКСТРАКТОВ МОЖЖЕВЕЛЬНИКА
ЛОЖНОКАЗАЦКОГО МЕТОДОМ ГАЗОВОЙ ХРОМАТО - МАСС СПЕКТРОМЕТРИИ**

О.В. Савельева, Д.В. Фисенко

Научный руководитель: к.х.н., Д. И. Кургачев

Национальный исследовательский Томский государственный университет,

Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, 634050

E-mail: os.sav.ru@inbox.ru

**ANALYSIS OF THE QUALITATIVE COMPOSITION OF EXTRACTS OF JUNIPERUS
PSEUDOSABINA BY GAS CHROMATOGRAPHY - MASS SPECTROMETRY**

O.V. Saveleva, D.V. Fisenko

Scientific Supervisor: Ph.D., D.A. Kurgachev

Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin str., 36, 634050

E-mail: os.sav.ru@inbox.ru

***Abstract.** In this work, chromatographic conditions for the separation of key and minor components of oil extracts of Juniperus Pseudosabina are developed. A technique for quantitative and qualitative determination of the key components of oil extracts has been developed and their quantitative content in the presented samples has been determined. The results of a study of various types of biomass sample preparation on the efficiency of extraction of compounds from juniper needles with supercritical CO₂ with ethanol as a co-solvent and with the maceration method with methanol as a solvent were presented.*

Введение. Род можжевельник относится к семейству кипарисовых и включает 75 видов. Виды можжевельника являются важным источником эфирных масел, которые находят широкое применение в фармацевтической, косметической промышленности и народной медицине. Экстракты можжевельника обладают желудочным, мочегонными, антисептическими и противоревматическими свойствами и в традиционной медицине применяются для лечения различных воспалительных заболеваний.

Эфирные масла в значительном количестве содержатся в надземных частях растения: шишкоягодах и хвое можжевельника. Хвоя можжевельника ложноказацкого (*Juniperus Pseudosabina*) в основном включает соединения монотерпенового ряда: α -пинен (30,8%), сабинен (19,4%) и терпинен-4-ол (4,0%), а также цедрол (7,0%), гермакрен-D-4-ол (14,3%) и элемол (3,9%). [1, 2].

Методы экстракции должны применяться с учетом особенностей растительного сырья. Конечный результат зависит от условий экстракции, выбранного растворителя и степени измельчения объекта. Классические методы экстракции, такие как мацерация, могут привести к потере некоторых соединений в результате термического воздействия или гидролиза [3]. Поэтому актуальна оптимизация и совершенствование существующих и новых “зеленых” методов экстракции. Сверхкритическая флюидная экстракция (СФЭ) является относительно новым перспективным и экологичным методом. В отличие от других методов процесс СФЭ быстр, требует меньшего расхода растворителя и вместе с этим способен извлекать наибольшее количество соединений. Процесс экстракции происходит при низких

температурах и без контакта с кислородом воздуха, что позволяет экстрагировать термолабильные и окислительные соединения.[4]

Таким образом, целью данной работы является качественный и количественный анализ масляных экстрактов хвои можжевельника ложноказацкого методом газовой хромато-масс-спектрометрии, а также сравнение эффективности методов пробоподготовки: мацерации и сверхкритической экстракции.

Экспериментальная часть. Экстракты подвергали анализу методом газовой хромато-масс-спектрометрии (ГХ-МС). ГХ-МС анализ выполняли на приборе Shimadzu QP 2020 на капиллярной колонке DB-35MS 30 м x 0,25мм x 0,25 мкм. Газ носитель - гелий. Скорость газа носителя - 1,56 мл/мин. Температурный режим был следующим: начальная температура - 40°C, 5 минут в изотермическом режиме; подъем температуры до 150°C со скоростью 5°C/мин; подъем температуры до 280°C со скоростью 20°C/мин, изотермический режим в течении 15 минут.

Для подготовки пробы хвою можжевельника предварительно измельчали на лабораторной мельнице ЛМ-202. Для экстракции использовали метод мацерации в течении 24 часов в статическом режиме без нагревания, с метанолом в качестве растворителя и при соотношении растительного сырья и растворителя - 1:10.

Для экстракции сверхкритическим флюидом, измельченную хвою можжевельника (5,5 г) загружали в однолитровый экстрактор и экстрагировали сверхкритическим CO₂ в скорости потока жидкости 250 г/мин при температуре 55 °С и давлении 400 Бар. В качестве соразтворителя использовали этанол с долей 3,4%, экстракт собирали в сепаратор, сообщающимся с дозирующим клапаном. Перед хроматографическим анализом отбирали 500 мкл каждого из экстрактов и доводили метанолом до 1 мл.

Для качественного анализа результаты сравнивали с данными "14-й масс-спектральной библиотеки NIST". Количественное содержание определяли методом нормализации без учета поправочных коэффициентов.

Результаты. Результаты количественного распределения компонентов можжевельника ложноказацкого по группам соединений представлены в таблице 1. Для каждого из методов характерно повышенное количественное содержание кислородных производных сесквитерпенов - сесквитерпеноидов.

Таблица 1

Результаты количественного анализа экстрактов можжевельника ложноказацкого

Группа соединений	Метод экстракции	
	СФЭ	Мацерация
Монотерпеноиды	12,34 %	0,21 %
Сесквитерпены	23,16 %	1,34 %
Сесквитерпеноиды	24,55 %	58,01 %
Дитерпеноиды	2,77 %	14,45 %
Жирные кислоты и их эфиры	21,29 %	-

Согласно полученным данным, экстракт можжевельника ложноказацкого, полученного методом СФЭ содержит 81 компонент с преобладанием соединений терпенового ряда: гермакрен Д (3,05 %), Кариофиллен (3,34 %), δ-Кадинен (3,96 %), Элемол (5,59 %), α-Кадинол (6,51 %), а также коммунальная (9,46 %) и пальминовая (4,30 %) кислоты и др.. Также обнаружен β-Пинен (2,41 %) в виде гидроксида.

Методом мацерации идентифицирован 71 компонент, а также наблюдается увеличенное содержание кислородсодержащих соединений, что может быть связано с окислением кислородом воздуха. Основными компонентами экстракта являются: Эпиманул (9,22 %), Тотарол (3,44 %), Элемол (14,29 %), Гермакрен-Д-4-ол (12,16 %). По результатам анализа экстракта, полученным методом СФЭ гермакрен-Д-4-ол, тотарол и эпиманул обнаружены не были.

Заключение. В ходе выполнения работ разработаны хроматографические условия, обеспечивающие разделение ключевых и минорных компонентов экстрактов из хвойного сырья можжевельника ложноказацкого. Разработан метод качественного и количественного определения основных компонентов и определено их количественное содержание. Методом газовой хромато-масс-спектрометрии проведена идентификация химических компонентов хвои можжевельника ложноказацкого с преобладанием соединений терпенового ряда. Исследовано влияние условий экстракции, что открывает возможности для совершенствования методов пробоподготовки для увеличения количества извлекаемых соединений.

Работа выполнена в рамках проектной части государственного задания Министерства науки и высшего образования России в сфере научной деятельности (проект № FSWM-2021-0007).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Adams P.R., Dembitsky A.D., Shatar S. The Leaf Essential Oils and Taxonomy of *Juniperus centrasiatica* Kom., *J. jarkendensis* Kom., *J. pseudosabina* Fisch., Mey. & Ave-Lall., *J. sabina* L. and *J. turkestanica* Kom. from Central Asia // *Journal of Essential Oil Research* – 1998. – Vol. 10. – P. 489-496.
2. Goryaev M. I., Dzhililov D. R., The essential oil of needles of Turkestan Juniper (*Juniperus turkestanica*) // *Izvestija Akademii Nauk Kazahskoj SSR (Serija Himiceskaja)* – 1960. – No.2. – P.107-13.
3. Li Y., Fabiano-Tixier A.S., Chemat F. Essential oils: From conventional to green extraction // *Essential oils as reagents in Green Chemistry* – 2014. – P. 9-20
4. Al-Suod H., Ratiu I.-A., Krakowska-Sieprawska A., Lahuta L., Górecki R., Buszewski B. // *Supercritical fluid extraction in isolation of cyclitols and sugars from chamomile flowers* – 2019. – Vol. 42. – №20. – P. 3243-3252.

УДК 546.41 + 547-31/-39

**СИНТЕЗ БИОСОВМЕСТИМОГО КОМПОЗИЦИОННОГО МАТЕРИАЛА НА ОСНОВЕ
КРИОГЕЛЕЙ ПОЛИВИНИЛО СПИРТА И ФОСФАТОВ КАЛЬЦИЯ**

Р.Т. Садыков, К.Д. Шалыгина, Д.Н. Лыткина

Научный руководитель: доцент, д.ф.-м.н., И.А. Курзина

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050

E-mail: nate_river_2017@mail.ru

**SYNTHESIS OF A BIOCOMPATIBLE COMPOSITE MATERIAL BASED ON GLAZED ALCOHOL
CRYOGELS AND CALCIUM PHOSPHATES**

R.T. Sadykov, K.D. Shalygin, D.N. Lytkina

Scientific Supervisor: Assoc. Prof., Dr., I.A. Kurzina

Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050

E-mail: nate_river_2017@mail.ru

***Abstract.** In this work, composite materials based on cryogels of polyvinyl alcohol and calcium phosphates were used and the physicochemical and functional properties were studied.*

Введение. На данный момент кальций фосфатные материалы представляют собой многообещающий класс инженерных биоматериалов для регенерации тканей. Композиты представляют собой многофазные системы, состоящие из матрицы и каркасов различных форм и размеров [1]. Данные материалы обладают замечательными свойствами, превосходящими свойства исходных компонентов [2]. Однако существуют ряд причин, которые затрудняют использование данного материала, одним из которых является получение данного материала, который бы обладал удовлетворительными свойствами биосовместимости [3, 4]. При получении чистого гидроксиапатита чаще всего используют жидкофазный синтез с использованием растворов солей нитрата кальция и гидрофосфата аммония [5], однако использование данной методики получения композита не подходит с точки зрения биосовместимости, из-за образования побочных продуктов, которые в последствии негативно влияют на биосовместимость [6]. Получение подходящих материалов, которые не будут обладать побочными негативными свойствами, являются одной из важнейших задач в современном материаловедении.

Целью данной работы является создание биосовместимого композита на основе гидроксиапатита и поливинилового спирта, без токсичных побочных продуктов, которые негативно сказываются на биосовместимости.

Экспериментальная часть. Образцы композитов были получены в трех химических стаканах путем растворения в воде навески поливинилового спирта при интенсивном перемешивании с помощью погружной мешалки, а так же на водяной бане при 90°C, после полного растворения и образование геля, к раствору ПВС был добавлен раствор гидроксида кальция после чего суспензия перемешивалась в течении двух часов до однородной структуры.

После двух часов перемешивания в суспензию поливинилового спирта и гидроксида кальция были добавлены, с помощью капельной воронки, для равномерного распределения раствора, растворы гидрофосфата аммония и фосфорной кислоты. После чего данные смеси перешивались в течении 4/6/4 часов, при pH ~ 7 и температуре 90°C. Полученные суспензии были обработаны СВЧ излучением, выдерживались 48 часов, после чего подвергались криообработке. Схема получения композитов представлены в таблице 1.

Таблица 1

Условия получения композиционных материалов 1-3

Образец	Уравнение реакции	Время синтеза, ч
1	$10\text{Ca}(\text{OH})_2 + 6(\text{NH}_4)\text{H}_2\text{PO}_4 = \text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)(\text{OH})_2\downarrow + 6\text{H}_2\text{O} + 12\text{NH}_4\text{OH}$	4
2	$10\text{Ca}(\text{OH})_2 + 6\text{H}_3\text{PO}_4 = \text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_4(\text{OH})_2\downarrow + 12\text{H}_2\text{O}$	4
3	$10\text{Ca}(\text{OH})_2 + 6(\text{NH}_4)\text{H}_2\text{PO}_4 = \text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)(\text{OH})_2\downarrow + 6\text{H}_2\text{O} + 12\text{NH}_4\text{OH}$	6

Результаты. При проведении анализа на биосовместимость, образцы были засеяны моноцитами, которые были выделены из крови человека. Моноциты выделяли из крови трех доноров. Далее проводили инкубирование образцов при 37°C в течение 6 суток. После этого добавляли индикатор Alamar Blue и инкубировали образцы ещё три часа. На конечном этапе проводили измерение флуоресценции.

Исследование жизнеспособности макрофагов в присутствии материалов на трёх донорах показало, что в присутствии чистого ГА вне зависимости от способа получения выживает около 60-80% клеток, в то время как в присутствии чистого ПВС и композитов уровень жизнеспособности сопоставим с контрольным образцом (клетки без материала) и у некоторых доноров выше контроля.

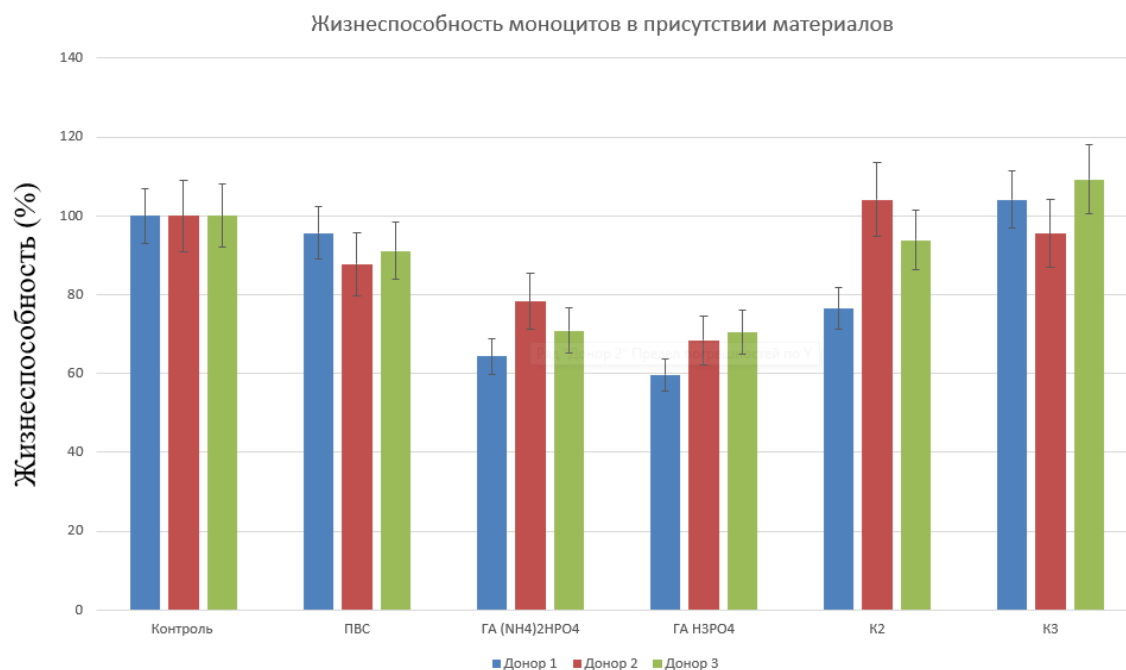


Рис. 1. Гистограмма жизнеспособность макрофагов человека в присутствии материалов

Заключение. В результате проведенных исследований было установлено, что жизнеспособность моноцитов в присутствии чистого гидроксиапатита выживает около 60-80 % клеток, а в присутствии чистого ПВС и композитов сопоставим с контрольным образцом.

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования FSWM-2020-0037.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Aleksendric D., Carlone P. Soft Computing in the Design and Manufacturing of Composite Materials: Applications to Brake Friction and Thermoset Matrix Composites. – Woodhead Publishing, 2015.
2. Sinha A., Guha A. Biomimetic patterning of polymer hydrogels with hydroxyapatite nanoparticles // Materials Science and Engineering – 2009. – Vol. 29, №4. – P. 1330-1333.
3. Makarov C., Gotman I., Radin S., Ducheyne P., Gutmanas E. Y. Vancomycin release from bioresorbable calcium phosphate-polymer composites with high ceramic volume fractions // Journal of materials science. – 2010. – Vol. 45, №23. – P. 6320-6324.
4. Raucci, M. G., Guarino, V., Ambrosio, L. Biomimetic strategies for bone repair and regeneration // Journal of functional biomaterials. – 2012. – Vol. 3, №3. – P. 688-705.
5. Okada M., Matsumoto, T. Synthesis and modification of apatite nanoparticles for use in dental and medical applications // Japanese Dental Science Review. – 2015. – Vol. 51, №4. – P. 85-95.
6. Pan Y. Swelling properties of nano-hydroxyapatite reinforced poly (vinyl alcohol) gel biocomposites // Micro & Nano Letters. – 2010. – Vol. 5, №4. – P. 237-240.

УДК 665.642: 691.175

СОВМЕСТНЫЙ КРЕКИНГ МАЗУТА С ПЭТ

Н.С. Сергеев, Н.Н. Свириденко, Х.Х. Уразов

Научный руководитель: к.х.н., Н.Н. Свириденко

Институт химии нефти СО РАН,

Россия, г. Томск, пр. Академический, 4, 634055

E-mail: Falpa2@yandex.ru

COCRACKING FUEL WITH PET

N.S. Sergeev, N.N. Sviridenko, Kh.Kh. Urazov

Scientific Supervisor: PhD., N.N. Sviridenko

The Institute of Petroleum Chemistry, SD of the RAS, Russia, Tomsk, Akademichesky str., 4, 634055

E-mail: Falpa2@yandex.ru

Abstract. *The effect of cracking conditions (temperature and duration) of fuel oil on the composition of products has been studied. The influence of the addition of polyethylene terephthalate (PET) during joint cracking with fuel oil on the composition of the resulting products was revealed. It has been established that at an amount of 20-35% wt. PET in fuel oil, up to 5% wt. more liquid products. It has been shown that at high yields of liquid products and light fractions at 35% PET, undesirable polymerization products are formed.*

Введение. В 2019 году Международное энергетическое агентство (МЭА) представило прогноз роста спроса на нефть, из которого следует, что мировой спрос на нефть к середине 2030-х вырастет до 104 млн баррелей в сутки [1]. Разведанных запасов легких нефтей не хватает для удовлетворения нарастающего спроса на нефть. Для покрытия нарастающего дефицита одним из потенциальных источников жидкого топлива является тяжелая нефть, однако такое сырье имеет свои недостатки при переработке. Это обусловлено повышенным содержанием смол и асфальтенов, которое может достигать 50 %. При первичной переработке такой нефти, данные компоненты будут концентрироваться в остаточных фракциях (мазут и гудрон). При этом смолисто-асфальтеновые вещества способны дезактивировать катализаторы и осажаться на нефтепромысловом оборудовании.

Помимо энергетических проблем, есть проблема загрязнения окружающей среды, как от отходов нефтепереработки, так и от отходов пластика. Исходя из прогноза ООН следует, что, если ничего не поменять, количество не переработанного пластика вырастет с 314 млн в 2014 г. до 1,2 млрд тонн пластиковой продукции в год к 2050 г. Ежегодно в мире утилизируется 291 млн тонн отходов пластика, из них перерабатывается только 21,3 % [2]. Одним из самых распространенных видов пластика, которого производят около 8 % от всего мирового количества, является полиэтилентерефталат (ПЭТ).

Исходя из вышеперечисленного видно, что существует необходимость повышения количества получаемых легких фракций и уменьшения образующихся отходов пластика. Одним из решений данных проблем является совместный крекинг мазута с ПЭТ. В связи с чем, целью данной работы было изучение влияния ПЭТ на деструкцию смол и асфальтенов при крекинге мазута.

Экспериментальная часть. В качестве объекта исследования был выбран мазут Новокуйбышевского НПЗ (НМ). Вещественный и фракционный составы представлены в таблице 2 и на рисунке 1. Для определения оптимальных условий крекинга мазута проводилось исследование по варьированию температуры от 400 до 500 °С и продолжительности крекинга от 10 до 60 минут. В качестве добавки к мазуту использовали полиэтилентерефталат, полученный из использованных 5 литровых бутылок питьевой воды, количество которой варьировали от 1 до 50 % мас.

Результаты. Выявлена зависимость от соотношения мазута и ПЭТ. Оптимальной температурой для крекинга НМ является 450 °С, а продолжительность – 30 минут, дальнейшие крекинги будут проводится при данных условиях. Материальный баланс представлен в таблице 1. Для понимания роли ПЭТа в процессе крекинга и его влияния на состав продуктов был проведен крекинг полиэтилентерефталата (ПЭТа). Имея материальные балансы продуктов крекингов НМ и ПЭТ можно рассчитать теоретические материальные балансы продуктов крекингов смесей. Исходя из приведенных данных видно, что выход жидких продуктов для смесей оказался больше, чем было рассчитано, для добавки ПЭТ 16,7 % – 2,1 %, а для 35 % ПЭТ - 5 % мас. Показано, что добавка ПЭТ при крекинге мазута способствует замедлению газообразования, и ускорению коксообразования при сравнении экспериментальных и расчетных данных.

Таблица 1

Материальный баланс продуктов крекингов

Образец	Крекинг	НМ+16,7 % ПЭТ		НМ +35 % ПЭТ		ПЭТ
		Содержание, % мас.				
Жидкость	81,6	Экспериментальный	Расчет	Экспериментальный	Расчет	17,9
		73,1	71,0	64,3	59,3	
Кокс	7,0	10,4	8,9	15,6	11,1	18,6
Газ	11,4	16,5	20,1	20,1	29,6	63,5

По данным вещественного состава (таблица 2) продуктов крекинга и со-крекинга, можно выбрать оптимальное соотношение НМ и ПЭТ. Как видно из таблицы 2, при крекинге мазута увеличивается содержание масел и существенно уменьшается наличие смол. Добавка ПЭТа способствует снижению содержания асфальтенов практически в 2 раза и смол на 2,3 % отн. для 16,7 % и на 42,3 % отн. для 35 % ПЭТ по сравнению с термкрекингом НМ.

Таблица 2

Вещественный состав продуктов крекингов

Образец	НМ	Крекинг	НМ+16,7 % ПЭТ		НМ +35 % ПЭТ	
			Содержание, % мас.			
масла	50,8	63,7	57,8		54,0	
смолы бензолные	23,8	6,5	5,5		2,4	
смолы спиртобензолные	20,5	6,5	7,2		5,1	
асфальтены А1	0,8	1,7	0,9		0,9	
асфальтены А2	4,1	3,2	1,7		1,9	

При этом стоит отметить, что при 35 % ПЭТ наблюдается значительное преобладание спиртобензолных смол, над бензолными по сравнению с 20 % ПЭТ. Это указывает на вовлечение в реакции крекинга более реакционно-способных компонентов мазута. Отмечается, что в эксперименте

НМ+35 % ПЭТ, на колбе образуются, вероятно, являющиеся продуктами полимеризации. Они трудно удаляются, как химически, так и механически.

Исходя из данных фракционного состава чистого мазута и ПЭТа, можно рассчитать теоретические значения фракционного состава жидких продуктов их смесей. Наблюдаются различия между теоретическими и практическими данными. Добавка ПЭТ способствует увеличению бензиновой фракции, при добавке 16,7 % ПЭТ образуется дополнительно 0,5 %, а для 35 % ПЭТ – 11,1 %. В тоже время выход фракций выкипающих в интервале 200-360 °С, увеличивается только в случае добавки 16,7 % ПЭТа на 4,9 % мас. по сравнению с расчетными данными. При добавке 35 % ПЭТ к мазуту выход дизельных фракций снижается на 0,7 % мас. Данные результаты показывают, что добавка ПЭТ к мазуту при крекинге способствует положительному эффекту.

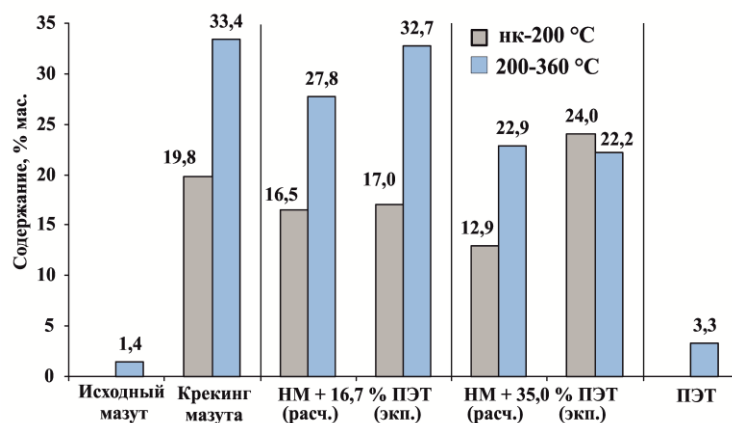


Рис. 1. Фракционный состав жидких продуктов крекингов

Заключение. В результате проведенных исследований было изучено влияние ПЭТ на деструкцию САВ при крекинге мазута. Выявлен положительный синергетический эффект между ПЭТом и мазутом. Установлена оптимальная добавка ПЭТ к мазуту – 16,7 %, при котором происходит деструкция смол и асфальтенов, а также повышается содержание бензиновой и дизельной фракций. Количество бензиновых и дизельных фракций больше, чем предполагалось теоретическими расчетам, которые представлены в рисунке 1.

Работа выполнена при финансовой поддержке Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт химии нефти Сибирского отделения Российской академии наук и при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (проект № 121031200185-6).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Matuszewska, A. Current Trends in Waste Plastics' Liquefaction into Fuel Fraction: A Review // *Energies*. – 2022. – Vol. 1 (15). – P. 2719.
2. Rochman C. M. Classify plastic waste as hazardous // *Nature*. – 2013. Vol. 1 (494). – P. 169-171.

УДК 543.054

**ОПТИМИЗАЦИЯ ПРОЦЕССА ПРОБОПОДГОТОВКИ ДЛЯ ПРОФИЛИРОВАНИЯ
ЖИРНЫХ КИСЛОТ В СЛОЖНЫХ БИОЛОГИЧЕСКИХ МАТРИЦАХ**В.С. Сидельников

Научный руководитель: к.б.н. О.А. Майборода

Национальный исследовательский Томский государственный университет,

Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, 634050

E-mail: sidelnikov.tsu@gmail.com

**OPTIMIZATION OF A SAMPLE PREPARATION WORKFLOW FOR PROFILING
OF THE FATTY ACIDS IN THE COMPLEX BIOLOGICAL MATRICES**V.S. Sidelnikov

Scientific Supervisor: Ph.D., O.A. Mayboroda

Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin str., 36, 634050

E-mail: sidelnikov.tsu@gmail.com

Abstract. *The influence of organic solvent composition on the extraction efficiency of medium- and long-chain fatty acids from human feces slurries has been investigated. To this end we tested the following organic solvents: hexane, methyl tertiary-butyl ether and their mixture in a ratio 1:1. Furthermore, we monitored the effects of ionic strength and pH of the slurries on the recovery of fatty acids. A high-performance liquid chromatography mass spectrometry (HPLS-MS) method was used for monitoring of the fatty acids in the obtained extracts. We report that within the tested conditions the most optimal combination of a recovery and analytical coverage of fatty acids was obtained with slurries containing 4% HCl and 5.5% NaCl and a mixture of methyl tertiary-butyl ether and hexane as an organic phase.*

Введение. Метаболизм жирных кислот (ЖК) в организме животных и человека чувствителен к различным нарушениям и заболеваниям. В частности показано, что нарушение баланса жирных кислот может стать диагностическим признаком хронических воспалительных заболеваний [1]. Профиль жирных кислот в организме человека можно оценивать путём определения ЖК в плазме крови [2], содержимом слепой кишки [3], кале [4] и даже в молоке [5]. Поскольку сбор кала, в отличие от анализа крови, не является инвазивной процедурой, определение жирных кислот в кале может стать удобным инструментом диагностики некоторых заболеваний.

Извлечение жирных кислот из кала обычно производится в два этапа: приготовление водной дисперсии образца и жидкостно-жидкостная экстракция ЖК в органический растворитель. Поскольку жирные кислоты могут присутствовать в кале в форме солей, для увеличения полноты извлечения водную фазу иногда подкисляют [6]. Наиболее известные методики экстракции липидов используют для экстракции тройные смеси метанола, хлороформа и воды [7, 8]. В качестве органических растворителей могут также использоваться бутанол [6], гексан [9], 50% раствор метанола [10], хлороформ [11] и метил-трет-бутиловый эфир [12].

Цель данной работы состоит в разработке протокола пробоподготовки для определения средне- и длинноцепочечных жирных кислот в образцах кала и определении системы растворителей, пригодной для одновременной экстракции средне- и длинноцепочечных жирных кислот из образцов кала.

Экспериментальная часть. Для исследования экстракции средне- и длинноцепочечных жирных кислот из человеческого кала в качестве органических растворителей использованы гексан (Thermo Scientific), метил-трет-бутиловый эфир (МТВЕ) (Thermo Scientific) и их смесь в соотношении 1:1. В качестве водной фазы использован водный раствор, содержащий 4% HCl и 5,5% NaCl. Для проверки необходимости снижения pH раствора и повышения его ионной силы проводили опыт с использованием смеси МТВЕ-гексан 1:1 и воды без добавления соляной кислоты и хлорида натрия.

Исследование проводили на гомогенизированной усреднённой пробе кала здоровых добровольцев. Проводили жидкостную экстракцию свободных жирных кислот исследуемым растворителем с последующим концентрированием. Для этого 30-50 мг гомогенизированного образца помещали в пробирку типа эппендорф вместимостью 2 мл и прибавляли 900 мкл воды или водного раствора NaCl (5,5 %) и HCl (4 %) в воде. Затем прибавляли 1000 мкл экстрагента и перемешивали с использованием перемешивающего устройства Multi-Vortex V-32 (Biosan) в течение 20 минут. После этого образец центрифугировали и 800 мкл верхнего органического слоя переносили в чистую пробирку. Процедуру экстракции повторяли 3 раза. Полученный экстракт высушивали в токе азота при 50 °С. Сухой остаток перерастворяли в 100 мкл метанола и переносили в вials со вставкой.

Определение концентрации жирных кислот в образцах проводили в условиях, разработанных в Лаборатории протеомики и метаболомики репродукции человека ФГБУ "НМИЦ АГП им. В.И. Кулакова", с использованием системы ВЭЖХ-МС/МС, состоящей из детектора Triple Quad 6460 (Agilent) и жидкостного хроматографа Agilent 1260 II (Agilent). Эффективность экстракции оценивали по 29 идентифицированным жирным кислотам с длиной цепи от 10 до 26 атомов углерода. Идентификацию жирных кислот проводили по массам молекулярных ионов $[M-H]^-$ с использованием программного обеспечения MZmine. Полученные для трёх параллельных экстракций площади пиков усредняли.

Результаты. Для интерпретации результатов полученные средние площади пика для каждой ЖК в конкретных условиях экстракции нормировали на медианное значение площади пика данной кислоты для четырёх систем экстрагентов. На рис. 1 представлено сравнение эффективности экстракции 29 жирных кислот в 4 системах экстрагентов.

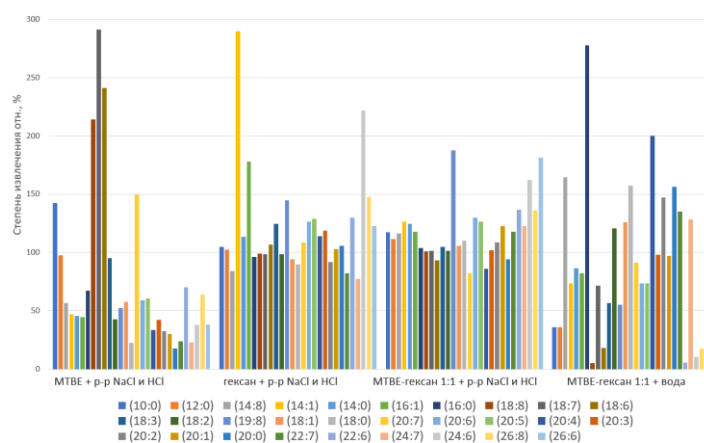


Рис. 1. Относительная степень извлечения жирных кислот в исследуемых системах растворителей

Столбцы, каждый из которых соответствует одной из жирных кислот, сгруппированы по 4 группам, соответствующим 4 системам экстрагентов. Использование смеси МТВЕ-гексан позволило добиться более близких значений относительной степени извлечения для различных по полярности ЖК по сравнению с индивидуальными растворителями.

Заключение. Разработан протокол пробоподготовки для определения средне- и длинноцепочечных жирных кислот в образцах кала. Наибольшую эффективность извлечения в ряду насыщенных и ненасыщенных жирных кислот с количеством атомов углерода от 10 до 26 показала смесь метил-трет-бутилового эфира и гексана. Показано, что выбор водной фазы оказывает критическое значение на степень извлечения некоторых жирных кислот из кала. Так использование раствора, содержащего 4 % HCl и 5,5 % NaCl вместо чистой воды, увеличило степень извлечения некоторых жирных кислот, таких как (18:8) более чем в 20 раз.

Исследование выполнено при поддержке РФФИ и АНФ в рамках научного проекта № 21-54-14006.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Tsoukalas D., et al. (2019) Application of metabolomics part II: Focus on fatty acids and their metabolites in healthy adults. International Journal of Molecular Medicine, no. 43, pp. 233-242.
2. Dole V.P. (1956) A relation between non-esterified fatty acids in plasma and the metabolism of glucose. J Clin Invest, no. 35(2), pp. 150-154.
3. Hoving L.R., Heijink M., van Harmelen V., van Dijk K.W., Giera M. (2018) GC-MS Analysis of Short-Chain Fatty Acids in Feces, Cecum Content, and Blood Samples. Methods Mol Biol, no. 1730, pp. 247-256.
4. Hoverstad, T.; Fausa, O.; Bjorneklett, A.; Bohmer, T. (1984) Short-Chain Fatty Acids in the Normal Human Feces, Scandinavian Journal of Gastroenterology, no. 19 (3), pp. 375-381.
5. Bobinski R., Bobinska J. (2020) Fatty acids of human milk – a review. International Journal for Vitamin and Nutrition Research, pp. 1-12.
6. Hsu Y. L., Chen C.C., Lin Y.T., Wu W.K., Chang L.C., Lai C.H., Wu M.S., Kuo C.H. (2019) Evaluation and Optimization of Sample Handling Methods for Quantification of Short-Chain Fatty Acids in Human Fecal Samples by GC-MS. Journal of Proteome Research, no. 18 (5), pp. 1948-1957.
7. Bligh E.G., Dyer W.J. (1959) A rapid method of total lipid extraction and purification. Can J Biochem Physiol, no. 37(8), pp. 911-917.
8. Folch J., Lees M., Sloane Stanley G.H. (1957) A Simple Method for the Isolation and Purification of Total Lipides from Animal Tissues. J. Biol. Chem, no. 226, pp. 497-509.
9. Voortman G., et al. (2002) Quantitative determination of faecal fatty acids and triglycerides by Fourier transform infrared analysis with a sodium chloride transmission flow cell. Clin Chem Lab Med, no. 40(8), pp. 795-798.
10. Melnik A.V., et al. (2017) Coupling Targeted and Untargeted Mass Spectrometry for Metabolome-Microbiome-Wide Association Studies of Human Fecal Samples. Analytical Chemistry, no. 89 (14), pp. 7549-7559.
11. Furuhashi T., Sugitate K., Nakai T., Jikumaru Y., Ishihara G. (2018) Rapid profiling method for mammalian feces short chain fatty acids by GC-MS. Analytical Biochemistry, no. 543, pp. 51-54.
12. Pizarro C., et al. J.-M. (2013) Plasma Lipidomic Profiling Method Based on Ultrasound Extraction and Liquid Chromatography Mass Spectrometry. Anal. Chem, no. 85, pp. 12085-12092.

УДК. 631.8

ОБРАБОТКА СЕМЯН ПШЕНИЦЫ СОРТА «НАВРУЗ» ГУМИНОВЫМ ПРЕПАРАТОМ

М.И. Солихова¹, А.Т. Ходжаев¹, Е.Б. Дайбова²

Научный руководитель: доцент, д.ф.-м.н. И.А. Курзина

¹Национальный исследовательский Томский государственный университет,

Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, 634050

²Сибирский научно-исследовательский институт сельского хозяйства и торфа - филиал СФНЦА РАН,

Россия, г. Томск ул. Гагарина, 3, 634050

E-mail: solihovamahina@gmail.com

PROCESSING OF SEEDS OF WHEAT VARIETY "NAVRUZ" WITH HUMIC PREPARATION

M.I. Solikhova¹, A.T. Khodzhaev¹, E.B. Daybova²

Scientific Supervisor: Ass. Prof., Dr. I.A. Kurzina

¹Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin str, 36, 634050

²Siberian Research Institute of Agriculture and Peat, Russia, Tomsk, Gagarina str., 3, 634050

E-mail: solihovamahina@gmail.com

***Abstract.** One of the urgent tasks of Agro-chemistry is the establishment of the effect of quantitative indicators of fertilizer in agriculture. The solution to such problems have been determined by the experimental part of the work, which is created because of the appearance of new research methods and equipping with modern apparatus and equipment of agrochemical laboratories. Humic substances increase the intensity of photosynthesis and respiration, increase protein and phosphorus metabolism in plants. Practice shows significant progress in establishing a more accurate balance of nitrogenous fertilizers in the plant soil system, as well as in the knowledge of the intensity of the transformation of nitrogenous fertilizers in the soil and plants. It is established, that the treatment of the seeds of agricultural crops with certain doses in the plants, showed earlier emergence of seedlings and in the field conditions of ripening fruit and increase yield. The main purpose of this research was to find out the effect of humic acids on germination energy and total germination, growth and development of wheat seeds. During the experiments, the seeds were treated with humic peat fertilizer with different concentrations of 0,001%, 0,002%, 0,003%. These studies in laboratory conditions with wheat confirmed this position.*

Введение. Гуминовые кислоты — это органические природные компоненты почвы, образуются из органических веществ, разложением дерева, и торфа. Гуминовый препарат природный стимулятор роста растений которого повышает содержание биологически активных соединений у растений и приводит к ускорению, созреванию увеличение, и урожайность. Его используют чтобы увеличить рост побегов, уменьшить падение листьев, повышения устойчивости растений к стрессовым факторам, а также к увеличенным дозам минеральных удобрений. Гуминовые препараты, продукты, производимые после извлечения гуминовых кислот, представляют собой набор физиологически активных веществ, которые наилучшим образом способны активизировать процессы жизнедеятельности почвенных форм организмов и самих растений. Их использование способно значительно ускорить процессы

гумификации, оптимизировать водно-физические свойства и тепловой уровень опытных почв, кроме того замечено существенное стимулирование роста и развития растений. При посевах яровой пшеницы показано, что применение жидких гуминовых удобрений имеет способность улучшить качества зерна и урожайности [1]. Согласно литературным данным предпосевная обработка семян яровой пшеницы гуминовым препаратом из торфа «Гумостим» показано положительное влияние Гумостима на урожайность и качество зерна яровой пшеницы [2] и эффективность использования гумата натрия [3].

Экспериментальная часть. Эксперименты проведены в лабораторных условиях. При закладке опыта семена обрабатывали гуминовым препаратом «Гумостим». Удобрение гуминовое из торфа с различными концентрациями 0,001 %, 0,002 %, 0,003 %. Эксперименты проводились на лаборатории Сибирского научно-исследовательского института сельского хозяйства и торфа - филиала СФНЦА РАН. В первый день закладки опыта обрабатывали все семена разной концентрацией препарата, далее семена поливали дистиллированной водой в течение 4 суток, на пятые сутки обрабатывали гуминовым препаратом двух концентрациях 0,001 % и 0,002 %, опыт с концентрацией 0,003 % проводили только с дистиллированной водой. Проращивание проводилось по ГОСТ 12038-84 «Семена сельскохозяйственных культур» в чашках Петри семена раскладывали на двух-трех слоях увлажненной фильтрованной бумаги семена помещали в чашки Петри по 25 штук в трех повторностях. Проращивание проводилось в термостате марки ТСО-1/80. Проращивание семян проводили при постоянной температуре 20 °С, далее была определена энергия прорастания на 3 сутки и всхожесть на 7 сутки, также определили морфологические характеристики образцов длина и масса проростков, длина, и масса корней.

Результаты. Показано, что обработка семян гуминовым препаратом дала положительный результат. На третьи сутки определили энергию прорастания, наилучший результат был при концентрации гуминового препарата равной 0,003 % (Рис.1.) семена ежедневно обрабатывались дистиллированной водой.

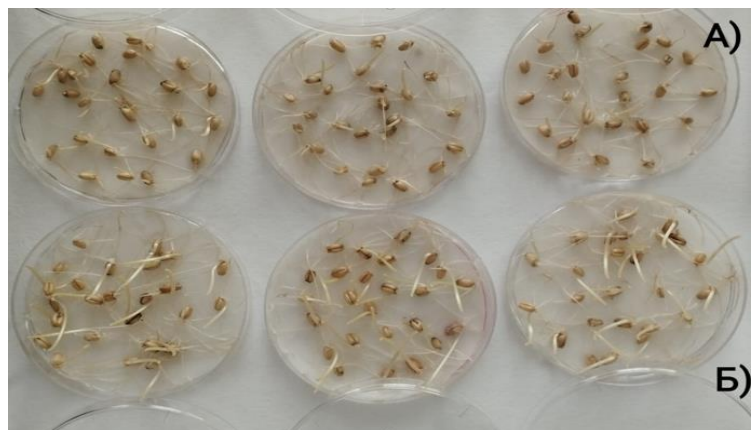


Рис.1. Энергию прорастания: А) Контрольный вариант Б) Обработанный вариант

На 7 сутки была определена всхожесть, также лучший результат был определен при концентрации 0,003 %, которого ежедневно обрабатывали дистиллированной водой [4]. Длина проростка и корней (Рис.2.) тоже были подсчитаны на 7 сутки по сравнению контрольным образцом у обработанных семян лучший показатели: длина проростка и длина корней были определены при концентрации 0,002 %, также определены морфологические характеристики, результаты представлены в таблице 1.

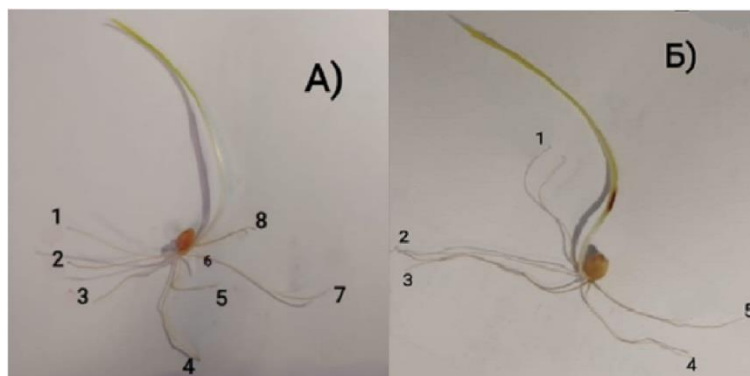


Рис.2. Количество корней: А) Обработанный вариант Б) Контрольный вариант

Таблица 1

Результаты проведенных экспериментов

физических и морфологических свойств пшеницы		Концентрации (С), контрольный вариант (к/в)			
№	Варианты	С=0,001 %	С=0,002%	С=0,003%	к/в
1	Энергия прорастания, %	90,7	92	93,3	90,7
2	Всхожесть, %	97,3	97,3	100	100
3	Длина проростка, см	5,9	6	4,7	2,8
4	Длина корней, см	6,1	6,2	5,8	5,7
5	Количество корней, шт	5,1	5,1	5	4,3
6	Масса корней, г	0,7	0,6	0,6	0,1
7	Масса проростка, г	1,02	1,3	0,9	0,5

Заключение. Можно сделать вывод, что обработка семян пшеницы гуминовым препаратом показал положительный эффект. Доказано, что обработка семян пшеницы гуминовым препаратом в лабораторных условиях положительно влияет на энергию прорастания, всхожесть, длину корня, длину пророста. Наилучший результат показали семена пшеницы, обработанные первоначально концентрацией 0,003 %, которые ежедневно смачивали дистиллированной водой. Длину корней, проростка количество корней и масса проростка дали семена пшеницы, обработанные с концентрациями 0,002 %.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Замятин С.А., Измestьев В.М., Габдуллин В.Р. Влияние жидкого гуминового удобрения «Экорост» на урожай зерна яровой пшеницы и его качество. // Вестник Марийского государственного университета. Серия «Сельскохозяйственные науки. Экономические науки» – 2017. – Т.3. – № 3. – С. 23-27.
2. Кравец А.В., Бобровская Д.Л., Касимова Л.В., Зотикова А.П. Предпосевная обработка семян яровой пшеницы гуминовым препаратом из торфа. // Вестник Алтайского государственного аграрного университета – 2011 – № 4(78). – С. 22-24.
3. Коньшева Е.Н. Использование гумата натрия для детоксикации тяжелых металлов при выращивании пшеницы. // Вестник КрасГАУ – 2010. – № 11. – С. 117-120.
4. ГОСТ. 12038-84. Семена сельскохозяйственных культур. Метод определения всхожести. – Москва. Стандартинформ. – 2011. – С. 38-53.

УДК 543.554.4

ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ НЕКОТОРЫХ ГАЛОГЕНИД-ИОНОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ УГЛЕРОДНОГО КОМПОЗИТНОГО ЭЛЕКТРОДАЮ.М. Страшко

Научный руководитель: доцент, к.х.н., С.В. Шумар

Национальный исследовательский Томский государственный университет,

Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, 634050

E-mail: yulya_strashko@vk.com

POTENTIOMETRIC DETERMINATION OF SOME HALIDE IONS USING A CARBON COMPOSITE ELECTRODEYu.M. Strashko

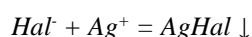
Scientific Supervisor: Assoc. Prof., PhD., S.V. Shumar

Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin str., 36, 634050

E-mail: yulya_strashko@vk.com

Abstract. *The article presents the results of using carbon composite electrode (CCE) in potentiometric titration of the solution containing Cl⁻, Br⁻ and I⁻ by the solution of silver nitrate (AgNO₃). The conditions for potentiometric determination of halide ions (working concentration range, pH, supporting electrolyte, frequency ultrasound). The titration curves were processed by the linearization method. The conditions of separate determination of Cl⁻, Br⁻ and I⁻ were selected in the mixture.*

Введение. Задача поэлементного определения галогенид-ионов в смеси до настоящего времени разрешима только методом ионной хроматографии [1]. В анализе галогенид-содержащих объектов разработка простых и доступных методик, основанных на разных принципах, является актуальной задачей. Для потенциометрического определения галогенид-ионов широко используются в качестве сенсоров: ионоселективные, металлические и модифицированные электроды. В последние годы особый интерес вызывают электрохимические сенсоры на основе углерода. Углеродсодержащие электроды являются хорошей альтернативой металлическим, а при модификации поверхности и ионоселективным индикаторным электродам. Сенсоры имеют малый вес и размер, высокое отношение сигнал-шум, широкий диапазон определения потенциалов и обладают низкой себестоимостью [2]. В настоящей работе исследована возможность и оптимизированы условия раздельного определения галогенид-ионов с использованием твёрдого углеродсодержащего композитного электрода (УКЭ) в качестве индикаторного. Данный электрод изготовлен из полиэтиленового концентрата, содержащего 30 % углерода, в условиях, позволяющих сохранить равномерное распределение и размер частиц в объеме электрода. Полифункциональные свойства данного сенсора позволяют использовать его в различных методах электрохимического анализа (кулонометрии, вольтамперометрии, потенциометрии и др.) В ходе потенциометрического осадительного титрования галогенид-ионов солями серебра протекает химическая реакция:



До точки эквивалентности потенциал индикаторного электрода зависит от концентрации галогенид-иона в растворе:

$$E_1 = E_{0_{Ag^+/Ag}} + 0,059 * \lg(Ks_{AgHal}) - 0,059 \lg[Hal^-]$$

После точки эквивалентности:

$$E_2 = E_{0_{Ag^+/Ag}} + 0,059 * \lg[Ag^+]$$

Разность равновесных потенциалов между этими точками, отвечает скачку потенциала на кривой потенциометрического титрования.

В тех случаях, когда анализируемая проба содержит несколько компонентов способных вступить в химическую реакцию с реагентом, на кривых титрования можно отметить несколько скачков титрования. Титрование двух- трех- компонентных смесей без предварительного разделения требует расчета степени протекания (СП) реакции и величины константы растворимости каждого образующегося осадка.

При заданной точности титрования $\pm 0,1\%$ осаждение более растворимого осадка должно начаться не раньше, чем предыдущий ион будет оттитрован на 99,9%, таким образом, величины константы растворимости K_s последовательно образующихся при титровании осадков должны отличаться друг от друга не менее, чем на три порядка при условии равенства начальных концентраций титруемых ионов. Так как величины констант равны: $K_s (AgCl) = 1,78 \cdot 10^{-10}$, $K_s (AgBr) = 5,3 \cdot 10^{-13}$, $K_s (AgI) = 8,3 \cdot 10^{-17}$, существует возможность проводить дифференцированное потенциометрическое титрование хлоридов, бромидов и иодидов раствором нитрата серебра из одного раствора. На кривой титрования ожидается три перегиба, наиболее резкое изменение потенциала будет при образовании иодида серебра, наиболее плавное – при образовании хлорида и бромида серебра [3]. Для нахождения точки эквивалентности на кривых титрования использовали метод фрагментарной линеаризации Б.М. Марьянова [4]. Данный метод позволяет с высокой точностью определять точку эквивалентности и физико-химические константы, используя любые участки на кривых титрования. Применительно к осадительному потенциометрическому титрованию метод Б. М. Марьянова основан на преобразовании замены переменных логарифмической кривой титрования в линейную регрессионную характеристику, угловой коэффициент которой численно равен объему титранта в точке эквивалентности, а отрезок, отсекаемый прямой на оси ординат, пропорционален произведению растворимости образующегося осадка.

Экспериментальная часть. В ходе работы были приготовлены 0,001 М растворы хлорида натрия, бромида калия и йодида калия, а также их смеси, взятые в соотношении 1:1:1. В качестве титранта для проведения осадительного потенциометрического титрования галогенид-ионов использовали 0,0022 М раствор нитрата серебра $AgNO_3$.

Потенциометрическое титрование проводили на рН-метре/ионметре ИТАН производства ООО НПП — Томьаналит (г. Томск) в режиме измерения э.д.с. Пределы допускаемых значений абсолютной погрешности в режиме измерения э.д.с. от -3000 до +3000 мВ, разрешающая способность 0,1 мВ. В качестве электрода сравнения использовали хлоридсеребряный электрод ЭВЛ 1 МЗ. Электрод сравнения помещали в отдельный стаканчик, а электродную цепь замыкали электролитическим ключом, заполненным 10 %-м раствором KNO_3 с добавкой агар-агара.

Титруемый раствор помещали в стеклянный стаканчик на 50 мл, титрант дозировали по 0,1-0,5 мл полумикробюреткой на 10 мл. После каждой добавки титранта и перемешивания раствора магнитной

мешалкой выжидали, определенное время – 60 секунд, после чего записывали величину достигнутого равновесного потенциала.

Результаты. По данным титрования модельных растворов индивидуальных ионов были определены основные электро-аналитические характеристики твердого углеродного композитного электрода: крутизна электродной функции; диапазон линейности; предел обнаружения; время отклика. Кривые потенциометрического титрования индивидуальных растворов галогенид-ионов с выбранным титрантом имели восходящую форму с одним скачком потенциала в области точки эквивалентности. Рассчитанные в ходе титрования по методу фрагментарной линеаризации величины реальных KS позволили определить условия раздельного определения ионов при совместном присутствии определяемых ионов. На кривых потенциометрического титрования модельных растворов трех галогенид-ионов при совместном присутствии отмечены три скачка потенциала последовательно осаждающихся ионов: йода, брома и хлора. Однако при титровании в нейтральной среде без дополнительных добавок электролитов, первый скачок, отвечающий содержанию йодид- иона дает заниженные результаты, а второй скачок, отвечающий содержанию бромид – иона дает завышенные результаты. Результаты суммарного определения ионов по предлагаемой методике не показали статистически значимых расхождений с данными, полученными по стандартным методикам. Для исключения совместного осаждения йодида серебра и бромида серебра была исследована возможность варьирования кислотности среды и введение различных реагентов (комплексных соединений, буферных растворов, индифферентных электролитов, веществ, препятствующих адсорбции). В аммиачных средах ионы серебра образуют устойчивые комплексные соединения, изменяется величина KS образуемых осадков, что способствует лучшему разделению и более точному определению ионов.

Заключение. В результате проведенных исследований определены условия дифференцированного потенциометрического определения галогенид-ионов при совместном присутствии с использованием твердого углеродсодержащего композитного электрода. Достоинство предлагаемого способа состоит в одновременном определении по данным титрования одной аликвотной части раствора трех компонентов смеси без их предварительного разделения. Применение метода линеаризации для обработки кривых потенциометрического титрования позволило повысить точность титриметрических определений, а варьирование кислотности среды в процессе титрования существенно снизить соосаждение галогенид – ионов и повысить точность определения.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Уильямс У.Дж. Определение анионов: Справочник. Пер. с англ. – М.: Химия, 1982. – 624 с.
2. Носкова Г.Н. Твердые углеродсодержащие композитные электроды для определения элементов вольтамперометрическими методами: автореф. дис. ... д-р хим. наук. Томск: ТГУ, 2012. – 12 с.
3. Будников, Г.К., Майстренко В.Н., Вяселев М.Р. Основы современного электрохимического анализа: учебное пособие для вузов. – М.: БИНОМ ЛЗ : Мир, 2003. – 592 с.
4. Марьянов Б.М. Метод линеаризации в инструментальной титриметрии. Томск: Изд-во. Том. ун-та, 2001. – 158 с.

УДК 678

**ВЛИЯНИЕ ЦЕНОСФЕРНОГО НАПОЛНИТЕЛЯ НА ТЕРМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА
ЭЛАСТОМЕРНОГО КОМПОЗИЦИОННОГО МАТЕРИАЛА**

Н.О. Беляева, М.Е. Михайлова, А.Д. Булучевская

Научный руководитель: профессор, к.х.н. К.В. Сухарева

Российский экономический университет имени Г.В. Плеханова

Россия, г. Москва, Стремянный пер., 36, 117997

Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля РАН

E-mail: sukhareva.kv@rea.ru

**EFFECT OF CENOSPHERIC FILLER ON THERMAL PROPERTIES OF ELASTOMER
COMPOSITE MATERIAL**

N.O. Belyaeva, M.E. Mikhailova, A.D. Buluchevskaya

Scientific Supervisor: Prof., Dr., K.V. Sukhareva

Plekhanov Russian University of Economics, Russia, Moscow, Stremyanny lane, 30, 117997

Emanuel Institute of Biochemical Physics RAS, Russia, Moscow, Moscow, Kosygina str., 4, 119334

E-mail: sukhareva.kv@rea.ru

***Abstract.** The study presents the investigation results concerning the thermal properties of composites based on SBS/cenospheres. The SBS-polymer matrix was filled with neat cenospheres and cenospheres covered with silver. The thermal properties (melting temperatures and enthalpy) was considered from the point of view of cenospheric filler used.*

Введение. Ценосферы или алюмосиликатные микросферы являются побочным продуктом летучей золы угля, образующейся в качестве отходов тепловых электростанций. Ценосферы характеризуются уникальными свойствами, включая малую массу, хорошие изоляционные свойства, низкое водопоглощение, высокую химическую и термическую стойкость. Для улучшения термических свойств бутадиен-стирольных блок сополимеров данные полимеры комбинируют с активными наполнителями, в том числе алюмосиликатными наполнителями [1].

Экспериментальная часть. Композиты на основе стирол-бутадиен-стирольного термоэластопласта (СБК Р 3000, Сибур, Россия) и алюмосиликатных ценосфер (ЦС) были приготовлены путем добавления различного количества (0, 5, 20 м.ч.) исходных ценосфер и ценосфер покрытых серебром с помощью метода химического серебрения [2]. Электронные фотографии ценосферного наполнителя до и после поверхностной модификации представлена на рис. 1. Композиты получали растворным методом смешения. 43,2 г. СБС набухали в 300 мл толуола в течение 24 часов. Ценосферы добавляли к толуольному раствору СБС и перемешивали с помощью верхнеприводной мешалки в течение 5 часов. Смесь растворов отливали в стеклянные чаши Петри и полученные пленки сушили при комнатной температуре до постоянной массы.

Исследование теплофизических характеристик образцов (температура и энтальпия плавления) проводилось с помощью метода дифференциальной сканирующей калориметрии на установке DSC 214

NETZSH Polyma (Германия). Нагревание образцов осуществлялось в температурном диапазоне 25-240 °С при скорости сканирования 10 град/мин. Навеска образца составляла (5±0,1) мг.

Термическую стабильность образцов исследовали методом термогравиметрического анализа (ТГА) на термоанализаторе (Netzsch STA499С, Netzsch group, Германия). Каждый образец нагревали от комнатной температуры до 800 °С со скоростью 10 °С/мин в азоте. Масса образца 4-5 мг.

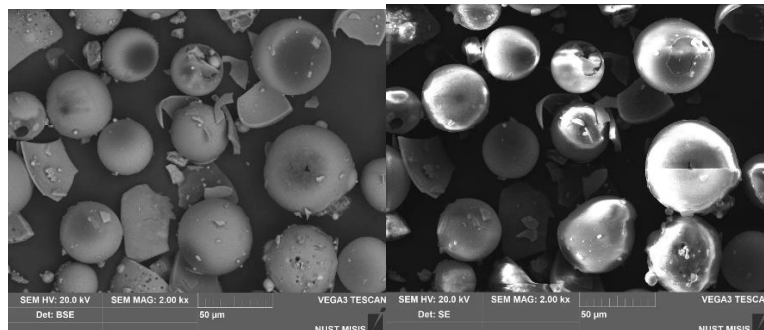


Рис. 1. Электронные фотографии исходных алюмосиликатных ценосфер и ценосфер, покрытых серебром

Результаты. На рис. 2 показано, что с увеличением содержания ценосфер от 0 до 20 м.ч. температура плавления остается неизменной, однако при введении в матрицу СБС ценосфер, покрытых серебром, пик плавления сдвигается с 188 °С до 195 °С, что свидетельствует о том, что добавление модифицированных ценосфер повышает термическую стабильность композитов.

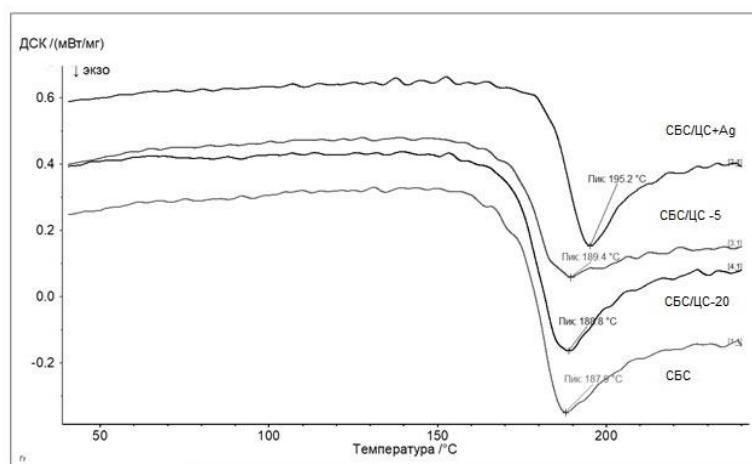


Рис. 2. ДСК кривые композитов: СБС/ЦС+Ag, СБС/ЦС 10 м.ч., СБС/ЦС 20 м.ч., СБС

Кривые ТГ, полученные при анализе всех композитов СБС/ЦС, представлены на рис. 3. Для каждого композиционного материала установлены коэффициенты потери массы: T5 (температура при 5 % потери массы), T10 (температура при 10 % потере массы), T50 (температура при 50 % потере массы) и остаток после нагревания до T = 800 °С (P800) (табл.1).

Таблица 1

Термические свойства композитов на основе СБС/ЦС

Образец	T5/(°C)	T10/(°C)	T50/(°C)	P800/ %
СБС	309	372	452	0,6

Продолжение таблицы 1

СБС/ЦС 10 м.ч.	370	396	457	9,55
СБС/ЦС 20 м.ч.	387	407	461	18,7
СБС/ЦС 30 м.ч.	388	410	473	32,1
СБС/ЦС+Ag 10 м.ч.	387	407	457	11,3

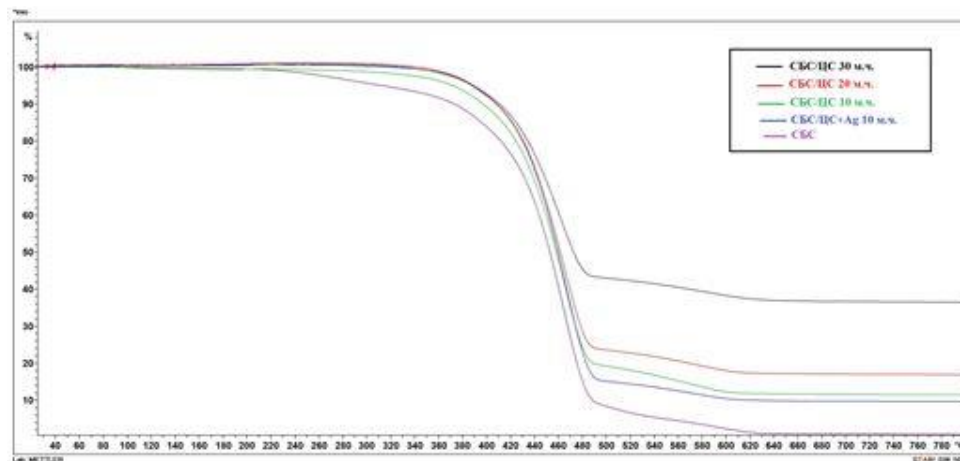


Рис. 3. ТГ кривые композитов: СБС/ЦС+Ag, СБС/ЦС 10 м.ч., СБС/ЦС 20 м.ч., СБС/ЦС 30 м.ч., СБС

Процесс разложения композитов на основе СБС и ценосферного наполнителя состоит из одной основной стадии. Ранее было показано, что ценосферы являются термически стабильными материалами, не проявляющими потери массы при $T = 25-800^{\circ}\text{C}$ [3]. Термический анализ образцов показал, что концентрация наполнителя влияет на термические свойства композитов. Как и ожидалось, ценосферы повышают индексы T5, T10 и T50, причем увеличение этих тепловых параметров сильно коррелирует с количеством наполнителя. Видно, что чистый образец СБС без наполнителя ценосфер показал худшие показатели термостабильности. Наибольшее тепловое сопротивление было обнаружено у композитов с 30 мас. % ценосфер.

Заключение. В результате проведенных исследований было показано, что добавление в матрицу бутадиен-стирольного термоэластопласта 5 и 20 м.ч. ценосфер не оказывает воздействия на значение температуры плавления термоэластопласта, однако введение 5 м.ч. ценосфер, имеющих на поверхности серебряное покрытие, сдвигает пик плавления на 6 градусов с 188°C до 195°C . Введение в смесь ценосфер повышает индексы T5, T10 и T50, причем увеличение этих тепловых параметров сильно коррелирует с количеством наполнителя.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Yao W. Effect of fly ash on the structure and properties of polyolefin elastomer/fly ash/polypropylene composites // *Materials Research Express*. – 2018. – No.6(2) – P. 025308
2. Cao X.G. Investigation into conductivity of silver-coated cenosphere composites prepared by a modified electroless process // *Applied Surface Science*. – 2013. – No. 264. – P. 756–760.
3. Rybiński P. Influence of cenospheric fillers on the thermal properties, ceramisation and flammability of nitrile rubber composites // *Journal of Composite Materials*. – 2018. – No. 52(20). – P. 2815-2827.

УДК 66.017

**МЕХАНИЗМ ВЛИЯНИЯ ХАЛЬКОГЕНИДНЫХ ЧАСТИЦ НА ПРОЦЕСС
ФОТОПОЛИМЕРИЗАЦИИ АКРИЛАТОВ**В.Е. Тарасов, Р.Т. Исмаилов, Ю.Э. Бурункова

Научный руководитель: доцент, к.ф.-м.н. Ю.Э. Бурункова

Национальный исследовательский Университет ИТМО,

Россия, г. Санкт-Петербург, пр. Кронверкский, 49, лит. А, 197101

E-mail: vetasarov@itmo.ru**THE MECHANISM OF THE CHALCOGENIDE PARTICLES EFFECT ON THE ACRYLATES
PHOTOPOLYMERIZATION PROCESS**V.E. Tarasov, R.T. Ismailov, J.E. Burunkova

Scientific Supervisor: Assoc. Prof., PhD., J.E. Burunkova

ITMO University, Russia, St. Petersburg, Kronverksky Av., 49, bldg. A, 197101

E-mail: vetasarov@itmo.ru

Abstract. *The paper describes the effect of fillers: gold nanoparticles and chalcogenides on the process of photopolymerization of acrylate monomers. It was found that the preparation of a composite is possible only at certain ratios of the initiator, chalcogenides, and gold concentrations. If these concentrations are violated, either the polymerization process does not occur, or the aggregation of gold nanoparticles occurs. It was also found that gold nanoparticles and chalcogenides, when separately introduced into a mixture of acrylates, lead to a slowdown in the polymerization process and an increase in the conversion of monomers. However, when they are combined, a synergistic effect is observed, which consists in a lower decrease in the polymerization rate and an increase in the degree of conversion, compared with monomers without additives.*

Введение. Помимо стекол и кристаллов все большую долю в оптическом материаловедении занимают полимерные материалы, среди которых значительное место отводится композитам на основе светополимеризуемых мономеров. Оптические нанокомпозиты – это псевдогомогенные материалы, где в полимерной среде равномерно распределены нанообъекты размером менее 100 нм, что придает им следующие технологические свойства: возможность нанесения на поверхность произвольной формы, возможность соединения на одном чипе различных элементов, а также получение материалов с заранее заданными свойствами, благодаря введению органических и неорганических добавок, что отвечает требованиям современных технологий и обуславливает их широкое применение.

Данная работа направлена на создание оптических полимерных материалов с наночастицами халькогенидов (НЧ ХГ) и наночастицами золота (НЧЗ), и является продолжением работы [1]. ХГ стекла обладают многими уникальными свойствами, такими как: прозрачность в ИК-диапазоне, наличие нелинейно-оптических эффектов и фото-терморевверсивность. Использование НЧЗ в оптических приложениях во многом обусловлено их локализованным поверхностно-плазмонным резонансом (ЛППР). Совмещение данных полезных свойств в одном светоотверждаемом материале, открывает

широкие перспективы его применения, например, для формирования фотонных структур. Целью работы является исследование влияния наночастиц обоих типов на процесс УФ-полимеризации.

Экспериментальная часть. В ходе исследования была использована смесь акрилатных мономеров, инициатор: бис(циклопентадиенил)бис[2,6-дифтор-3-(1-пиррил)фенил] титан (Irq784) (CAS № 125051-32-3); наночастицы золота диаметром 5 нм с модифицированной поверхностью додекантиолом (AuNPs № 3014, Nanoprobes) (НЧЗ); наночастицы As_2S_3 (НЧ ХГ), полученные растворением ХГ стекол в диэтиламине. Были приготовлены следующие составы (табл.1):

Таблица 1

Состав исследуемых композитов

№	As_2S_3 , % от массы смеси	Au, % от массы смеси	Irq784, % от массы мономеров
1	3	0,031	5
2	3	0,000	5
3	0	0,011	5
4	0	0,005	5
5	0	0,000	5
6	3	0,000	1
7	3	0,050	1

Поскольку материалы получают в результате многоступенчатых процессов фотополимеризации, вводимые добавки могут оказывать влияние на данные процессы на любой из стадии, но в итоге это выражается в изменении содержания в образце двойных связей $C=C$, входящих в состав мономера, на чем и основана методика оценки влияния добавок. Исследование проводилось методом ИК-спектроскопии на приборе: Bruker Tensor 37 (США), при облучении диодом с длиной волны 360–400 нм, проводили запись спектров с частотой 10 с, и по уменьшению максимума полосы 1640 см^{-1} , соответствующей колебаниям связи $C=C$, были построены графики кинетики раскрытия данной связи (рис. 1).

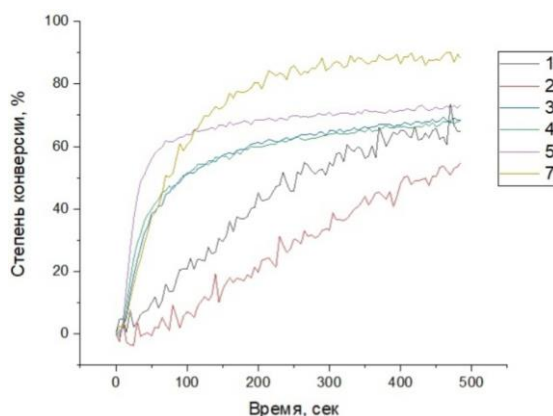


Рис. 1. Кинетика раскрытия двойных связей

Концентрация ХГ в композитах составляла 0 и 3 % от общей массы смеси, исследования при более высокой концентрации не проводились. Концентрация инициатора составляла 1 и 5 % от массы мономеров. Концентрация НЧЗ варьировалась в интервале 0,005–0,05 % от общей массы смеси, превышение данного интервала приводит к агломерации НЧЗ в смеси данных мономеров.

Результаты. Введение НЧ ХГ приводит к значительному уменьшению скорости раскрытия двойных связей (состав № 2), при этом важную роль играет концентрация выбранного инициатора (Irq784): в составе № 6, содержащем 1 % инициатора процесс полимеризации не произошел. Введение НЧЗ в интервале 0,005–0,05 % в мономерную смесь уменьшает скорость раскрытия двойных связей (составы № 3, 4)) и уменьшает степень конверсии, но менее влияние менее выраженное. Было обнаружено, что помимо концентрации «НЧ ХГ – НЧЗ», важную роль играет концентрация инициатора. Совместное введение НЧЗ и НЧ ХГ при концентрации инициатора 5 % приводит к увеличению скорости раскрытия двойных связей (состав № 1) по сравнению со смесями только с НЧ ХГ, а степень конверсии не уступает степени конверсии при полимеризации мономеров без добавок. В случае состава № 7, содержащего НЧ ХГ, НЧЗ и 1 % инициатора, скорость раскрытия двойных связей также сопоставима с чистой смесью мономеров, но степень конверсии мономеров выше на 20 %.

Данное влияние НЧЗ на раскрытие двойных связей при процессе фотополимеризации обусловлено их комплексообразованием с Irq784 [2]. Анализ данных ИК-спектроскопии позволяет утверждать о взаимодействии НЧЗ и НЧ ХГ по схеме (рис.2). Соответственно, можно предполагать о комплексообразовании в тройной системе «НЧ ХГ – НЧЗ – Irq784», снимающем ингибирующее действие НЧ ХГ.

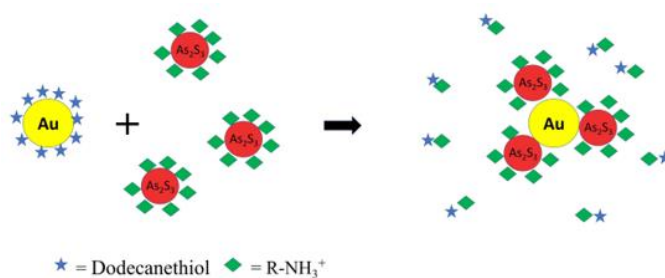


Рис. 2. Схема взаимодействия НЧЗ с НЧ ХГ

Заключение. Анализ полученных данных позволяет предположить, что в системе: «Irq784 – НЧЗ – НЧ ХГ», в строгих концентрационных пределах, наблюдается взаимодействие, приводящее к тройному комплексообразованию, снимающему ингибирующий эффект НЧ ХГ при полимеризации акрилатов. Обнаруженный эффект требует дальнейшего исследования.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Burunkova, J., Molnar, S., Sitnikova, V. et al. Polymer–chalcogenide glass nanocomposites for amplitude–phase modulated optical relief recording // Journal of Materials Science: Materials in Electronics – 2019 – Vol. 30. – P. 9742–9750.
2. J. Burunkova, M.-J. Ohoueu, I. Csarnovics, M. Veres, A. Bonyár, S. Kokenyesi, Peculiarities of interaction of gold nanoparticles with photoinitiators in polymer nanocomposites for holographic recording // Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry – 2018 – Vol. 359. – P. 111-120.

УДК 665.7.035.6

**ВЛИЯНИЕ ИНГИБИТОРОВ ПРОЦЕССА КОАГУЛЯЦИИ АСФАЛЬТЕНОВ НА ОСНОВЕ
ПРИРОДНЫХ НЕФТЯНЫХ СМОЛ НА РЕОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НЕФТИ**

В.Е. Тарасов, К.Б. Кривцова

Научный руководитель: инженер, К.Б. Кривцова

Национальный исследовательский Университет ИТМО,

Россия, г. Санкт-Петербург, пр. Кронверкский, 49, лит. А, 197101

E-mail: vetarasov@itmo.ru

**INFLUENCE OF INHIBITORS OF THE ASPHALTENES COAGULATION PROCESS BASED
ON NATURAL PETROLEUM RESINS ON THE RHEOLOGICAL PROPERTIES OF OIL**

V.E. Tarasov, K.B. Krivtsova

Scientific Supervisor: engineer, K.B. Krivtsova

ITMO University, Russia, St. Petersburg, Kronverksky Av., 49, bldg. A, 197101

E-mail: vetarasov@itmo.ru

***Abstract.** Inhibitors consist of natural resins previously isolated from petroleum. Previously, we studied the effect of these inhibitors on the aggregative stability of oil and it was quite visible. However, the complete assessment of this effect demanded us to study it on the oil rheological properties. Based on the results of density and viscosity, we made a calculation of the volumetric flow rate during pumping, and it showed that the inhibitor can both increase and decrease the pumpability of oil. The obtained result is determined by the peculiarities of the oil composition from various fields and indicates the need for individual selection of the inhibitor composition for each field.*

Введение. Нефть представляет собой дисперсную систему (НДС), состоящую из множества компонентов, находящихся как в молекулярном, так и надмолекулярном состоянии, которые существуют в виде сложных структурных единиц (ССЕ), на основании чего свойства нефти, в том числе, определяются составом и размером ССЕ. Данный факт является определяющим в контексте увеличения разработки тяжелых нефтей, обладающих низкой агрегативной устойчивостью и низкими реологическими свойствами. В связи с этим в настоящее время идет активная разработка различных ингибиторов процесса коагуляции высокомолекулярных веществ нефти – асфальтенов. В работе [1] была показана возможность применения в качестве ингибиторов природных нефтяных смол, показавших высокую способность увеличивать устойчивость НДС. Однако, в данной работе отсутствует информация о влиянии ингибиторов на реологические свойства нефти.

Целью данной работы является исследование влияния ингибиторов процесса коагуляции асфальтенов на реологические свойства нефти.

Экспериментальная часть. В качестве объектов исследования выбраны легкая нефть м/р «Верхнесалатское» и средняя нефть м/р «Снежное». Ингибиторы изготовлены из предварительно выделенных природных нефтяных смол. В ходе исследования было разработано четыре линейки ингибиторов: первая содержит только бензолую фракцию смол, вторая – только спирт-бензолую

фракцию смол, третья и четвертая – обе фракции в соотношении 1:1 и 1:2 соответственно. Определение реологических свойств производилось с помощью автоматического вискозиметра Штабингера: SVM 3001, Anton Paar (Австрия).

Результаты измерения плотности (рис.1) и вязкости (рис.2) систем «нефть+ингибитор», представлены ниже.

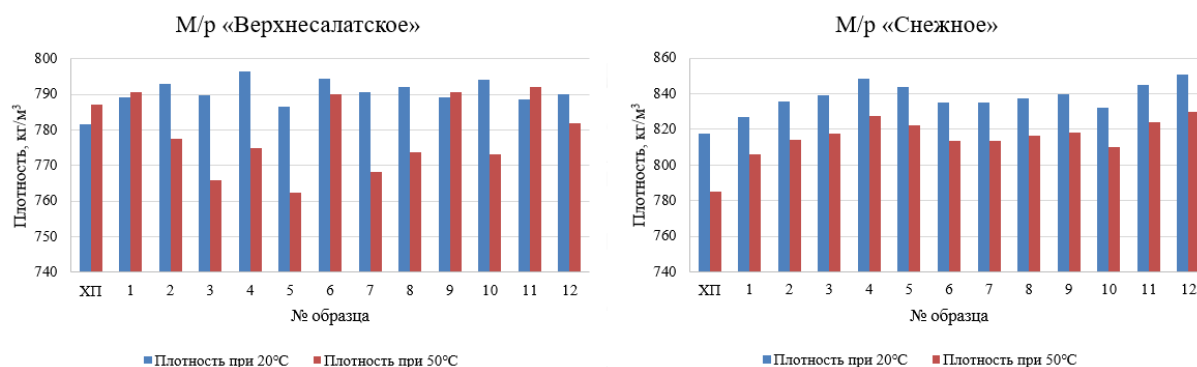


Рис. 1. Плотность систем «нефть+ингибитор»

На рис.1 видно, что в образцах нефти м/р «Верхнесалатское» при 20 °С, в целом, наблюдается незначительное повышение плотности, в среднем на 1,14 %. При попытке проведения измерения при 50 °С наблюдалась активное выделение газов, растворенных в нефти, что затруднило измерения, и обусловило полученный разброс результатов. В образцах нефти м/р «Снежное», в целом, при 20 °С наблюдается незначительное повышение плотности, в среднем на 4,10 %. При проведении измерений при 50 °С наблюдается схожая картина. В случае обоих месторождений повышение плотности НДС обуславливается изменением строения ССЕ, приводящим к более плотному распределению вещества в объеме нефти.

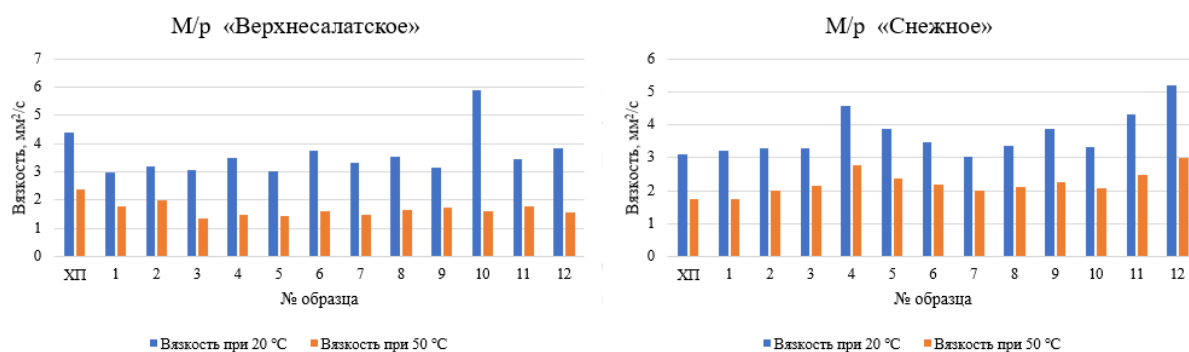


Рис. 2. Вязкость систем «нефть+ингибитор»

На рис.2 видно, что в образцах нефти м/р «Верхнесалатское» при 20 °С, в целом, наблюдается снижение вязкости, в среднем на 17,36 %, схожая ситуация наблюдается при 50 °С. Полученный результат обуславливается изменением строения слоев ССЕ, при котором часть веществ переходит в дисперсионный объем НДС и ингибирует структурирование парафинов, входящих в состав данной легкой нефти. В случае нефти м/р «Снежное» при обеих температурах наблюдается повышение вязкости,

в среднем на 18,43 % при 20 °С. Данные результаты обуславливаются повышением содержания фракций смол в составе нефти в результате перераспределения вещества при изменении строения ССЕ [1].

Результаты. Полученные результаты реологических свойств образцов были использованы для оценки влияния ингибиторов на перекачиваемость нефти. Для расчета была использована формула объемного расхода при турбулентном течении жидкости в цилиндрическом канале [2]. Необходимые для проведения расчета значения диаметра и длины трубы, а также давления в трубопроводе были выбраны согласно стандартным значениям [3]. В случае нефти м/р «Снежное» наблюдается незначительное снижение объемного расхода жидкости, в среднем на 2,61 %. В случае нефти м/р «Верхнесалатское» наблюдается незначительное повышение объемного расхода жидкости, в среднем на 1,07 %.

Заключение. В результате проведенных исследований было установлено, что влияние ингибиторов процесса коагуляции асфальтенов на основе природных нефтяных смол на реологические свойства НДС незначительно, и индивидуально для каждого месторождения. В среднем, изменение объемного расхода варьируется в диапазоне нескольких процентов, а значит не несет угрозы стабильности технологических процессов в случае применения данных ингибиторов на уже имеющихся мощностях нефтепромысла.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Тарасов, В.Е., Кривцова К.Б. Исследование ингибирующего влияния природных нефтяных смол на процесс коагуляции асфальтенов // Химия нефти и газа: Материалы XII Международной конференции, Томск, 26–30 сентября 2022 года. – Томск: Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт оптики атмосферы им. В.Е. Зуева Сибирского отделения Российской академии наук, 2022. – С. 156-157.
2. Манжай В.Н., Коновалов К.Б., Казарян М.А., Сачков В.И. Оценка объемного расхода при турбулентном течении жидкости в цилиндрическом канале // Краткие сообщения по физике ФИАН. 2014. №12. URL: <https://cyberleninka.ru/article/n/otsenka-obemnogo-rashoda-pri-turbulentnom-techenii-zhidkosti-v-tsilindricheskom-kanale> (дата обращения: 12.03.2023).
3. СП 86.13330.2014 Магистральные трубопроводы (пересмотр актуализированного СНиП III-42-80* "Магистральные трубопроводы" (СП 86.13330.2012)) (с Изменениями N 1, 2) (Докипедия: СП 86.13330.2014 Магистральные трубопроводы (пересмотр актуализированного СНиП III-42-80* "Магистральные трубопроводы" (СП 86.13330.2012)) (с Изменениями N 1, 2)).

УДК 544.478.32:544.478.02:544.02

ACTIVE SURFACE DESIGN OF Ag-CONTAINING CATALYSTS BASED ON GRAPHENE OXIDE FOR NITROAROMATIC COMPOUNDS REDUCTIONA.V. Taratayko

Scientific Supervisor: Assoc. Prof., PhD., G.V. Mamontov

Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin str., 36, 634050

E-mail: taratayko1997@mail.ru**ДИЗАЙН АКТИВНОЙ ПОВЕРХНОСТИ Ag-СОДЕРЖАЩИХ КАТАЛИЗАТОРОВ НА ОСНОВЕ ОКСИДА ГРАФЕНА ДЛЯ ВОССТАНОВЛЕНИЯ НИТРОАРОМАТИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ**А.В. Таратайко

Научный руководитель: доцент, к.х.н. Г.В. Мамонтов

Национальный исследовательский Томский государственный университет,

Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, 634050

E-mail: taratayko1997@mail.ru

Аннотация. В настоящей работе проведено исследование влияния условий получения катализаторов Ag-CeO₂/GO на их физико-химические и каталитические свойства. Серия катализаторов была синтезирована методом нанесения-осаждения предшественников Ag и CeO₂ на оксид графена (GO) с помощью осадителей различной природы (NH₄OH, NaOH, (NH₂)₂CO). Полученные образцы катализаторов изучены рядом физико-химических методов анализа: РФА, ТГА и др. Согласно полученным данным, при осаждении активных компонентов с помощью (NH₂)₂CO происходит формирование наноразмерных и субнаноразмерных частиц CeO₂ и Ag, соответственно, содержание которых в образце определяется величиной сорбции катионов Ag⁺ и Ce³⁺ оксидом графена. В то же время, более основные осадители NH₄OH и NaOH способствуют более полному осаждению предшественников активных компонентов на оксиде графена и формированию наноразмерных частиц Ag и CeO₂. Каталитическая активность образцов Ag-CeO₂/GO в реакции восстановления 4-нитрофенола в 4-аминофенол при комнатной температуре и атмосферном давлении в зависимости от использованного в синтезе катализаторов осадителя возрастает в ряду NaOH < (NH₂)₂CO < NH₄OH (константа скорости возрастает от 0,89 до 3,77 мин⁻¹).

Introduction. The CeO₂ employment in the Ag-containing catalysts contributes to stabilization of silver nanoparticles and cooperation of Ag and CeO₂ active sites due to the features of metal-metal oxide interaction, which in turn leads to an increase of catalytic activity in oxidation [1] and reduction processes [2]. In order to enhance the stability and specific surface area of the Ag-CeO₂ system, a primary support is used, for example, graphene oxide. Nanosized particles of active components are formed on graphene oxide due to its developed surface and abundant oxygen-containing functional groups [3]. A number of papers [3–6] has been devoted to Ag and CeO₂ particles deposited on graphene oxide, where the deposition of the active components has been carried out by a precipitation of Ag and CeO₂ precursors with basic compounds (NH₄OH, NaOH, urea (NH₂)₂CO solutions). However, it is not possible to establish an exceptional effect of a precipitant on Ag and CeO₂

nanoparticles formation based on these works due to the different ratios of catalyst components, temperature modes, and other synthesis conditions. This work aims to study the effect of the precipitant nature under otherwise equal synthesis conditions on the physicochemical properties of Ag and CeO₂ particles supported on graphene oxide, as well as to study their catalytic activity in the 4-nitrophenol reduction reaction.

Research methods. Graphene oxide (GO) was synthesized by the oxidative treatment of graphite powder according to the modified Hummers method [7]. Ag- and CeO₂-containing catalysts were prepared by the deposition-precipitation method using AgNO₃ and Ce(NO₃)₃ as the Ag and CeO₂ precursors onto graphene oxide. Precipitation was carried out with the solutions of NH₄OH (**Ag-CeO₂/GO_NH₃**), NaOH (**Ag-CeO₂/GO_NaOH**), (NH₂)₂CO (**Ag-CeO₂/GO_carb**) or (NH₂)₂CO with preliminary neutralization of the support acidity with a small amount of NH₄OH (**Ag-CeO₂/GO_carb_neu**). The prepared samples were characterized by a set of physicochemical methods: powder X-ray diffraction (XRD), thermogravimetric analysis (TGA), etc. The catalytic activity of the samples was studied in the 4-nitrophenol to 4-aminophenol reduction with sodium borohydride NaBH₄ at room temperature and atmospheric pressure in an aqueous medium.

Results. According to the XRD data, the Ag-CeO₂/GO_carb sample is characterized by a set of diffraction peaks that are attributed to the defective cubic CeO₂ phase with enhanced cell parameter. Silver species signals are absent in the sample, which may be associated with low amount of silver and/or presence of small Ag clusters. In addition, the peak at ~13° 2θ attributed to the GO ordered layer structure mostly retains in the sample, which may indicate active components' distribution mostly on external surface of the GO folded layers or "stacks". At the same time, the peak at ~13° 2θ and the peaks of the defective cubic CeO₂ phase for the Ag-CeO₂/GO_carb_neu sample possess lower intensity. This is caused by intercalation of active components into the GO "stacks" and more uniform distribution of active components as very small particles/clusters. As for the Ag-CeO₂/GO_NH₃ and Ag-CeO₂/GO_NaOH catalysts, there are quite intense conventional diffraction peaks attributed to CeO₂ and metallic Ag phases that demonstrate formation of nanosized particles up to 5 and 30 nm, respectively. Absence of the peak at ~13° 2θ for both samples indicate substantial distortion and wedging of the GO layers by Ag and CeO₂ particles.

According to the TGA data, the characteristic weight loss step at ~230°C attributed to the decarboxylation process negligibly decreases in the Ag-CeO₂/GO_carb and Ag-CeO₂/GO_carb_neu samples. This is associated with a weaker interaction of deposited silver and cerium species with the GO surface, which is accompanied with lower residual mass values of 7.6 and 11.7 wt.%, respectively, in an oxidizing atmosphere. Unlike the samples, where urea acts as a precipitant, the Ag-CeO₂/GO_NH₃ and Ag-CeO₂/GO_NaOH catalysts demonstrate more quantitative deposition (the residual mass values of 20.3 and 27.8 wt.%, respectively) and a significant decrease of the weight loss step at ~230°C due to Ag and CeO₂ interaction with the support.

The catalytic reaction of 4-nitrophenol reduction by the Ag-CeO₂/GO samples was monitored by recording the UV-vis spectra of the reaction solution (Fig. 1a). Fig. 1b illustrates the kinetic data obtained from the UV-vis spectra at wavelength of 400 nm (4-nitrophenolate absorption band). The Ag-CeO₂/GO_NH₃ catalyst demonstrates the highest activity in the synthesized series (rate constant $k = 3.77 \text{ min}^{-1}$) due to the developed active surface and interaction of Ag and CeO₂. Lower catalytic activity of the Ag-CeO₂/GO_carb ($k = 1.26 \text{ min}^{-1}$) and Ag-CeO₂/GO_carb_neu ($k = 1.73 \text{ min}^{-1}$) samples can be associated with lower amount of the active components because of non-quantitative precipitation with urea, which is consistent with the TGA and XRD results. The lowest

activity of the Ag-CeO₂/GO_NaOH catalyst ($k = 0.89 \text{ min}^{-1}$) may be caused by large Ag particles formation (according to the XRD data) with a small active surface that leads to the decrease of catalytic activity.

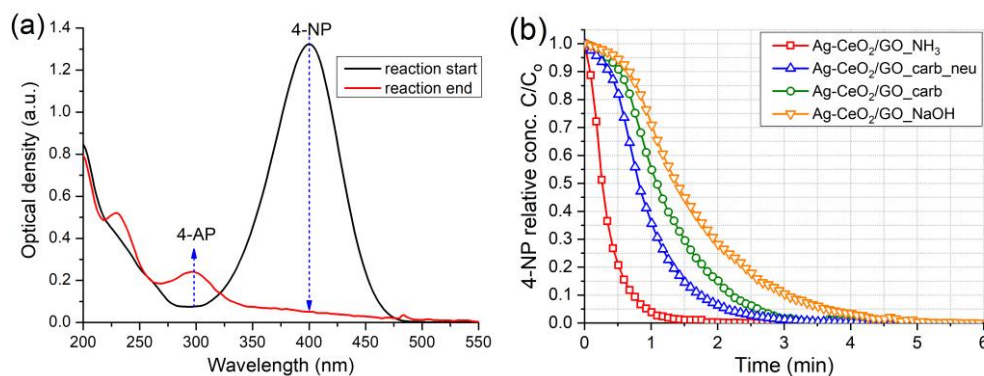


Fig. 1. UV-vis absorption spectra evolution of the reaction solution (a) and the kinetic curves of 4-nitrophenol reduction with the Ag-CeO₂/GO catalysts (b)

Conclusion. Thus, the effect of the precipitant nature on the Ag-CeO₂/GO active surface formation has been revealed. Depending on the precipitant used in the synthesis of the catalysts, rate constant of the catalytic 4-nitrophenol reduction process increased in the series NaOH < (NH₂)₂CO < NH₄OH from 0.89 to 3.77 min⁻¹. To obtain the most active catalysts according to the procedure, the precipitant should be basic enough to precipitate the active components' precursors quantitatively and promote their interaction. At the same time, the precipitant should not lead to excessive increase of nanoparticles' size and, as a result, active surface decrease.

This work was funded by the State assignment (Goszadanie) of the Ministry of Education and Science of the Russian Federation (project number FSWM-2020-007).

REFERENCES

1. Mikheeva, N. N., Zaikovskii, V. I., Larichev, Y. V., & Mamontov, G. V. (2021). Toluene abatement on Ag-CeO₂/SBA-15 catalysts: synergistic effect of silver and ceria. *Materials Today Chemistry*, no. 21, art. 100530.
2. Taratayko, A., Larichev, Yu., Zaikovskii, V., Mikheeva, N., & Mamontov, G. (2021). Ag-CeO₂/SBA-15 composite prepared from Pluronic P123@SBA-15 hybrid as catalyst for room-temperature reduction of 4-nitrophenol. *Catalysis Today*, no. 375, pp. 576–584.
3. Taratayko, A., Kolobova, E., & Mamontov, G. (2022). Graphene Oxide Decorated with Ag and CeO₂ Nanoparticles as a Catalyst for Room-Temperature 4-Nitrophenol Reduction. *Catalysts*, no. 12, art. 1393.
4. Wang, Y., Lu, C., & Yin Z. (2020). Reduced graphene oxide decorated with Ag/CeO₂ nanocomposite towards room temperature photocatalytic esterification of aldehydes. *Materials Letters*, no. 270, art. 127723.
5. Ji, Z., Shen, X., Yang, J., Zhu, G., & Chen, K. (2014). A novel reduced graphene oxide/Ag/CeO₂ ternary nanocomposite: Green synthesis and catalytic properties. *Applied Catalysis B: Environmental*, no. 144, pp. 454–461.
6. Mardani, C., Rizal, M. Y., Saleh, R., Taufik, A., & Yin, S. (2020). Synthesis and characterization of Ag/CeO₂/graphene nanocomposites as catalysts for water-pollution treatment. *Applied Surface Science*, no. 530, art. 147297.
7. Hummers, W. S., & Offeman, R. E. (1958). Preparation of Graphitic Oxide. *Journal of the American Chemical Society*, no. 80, pp. 1339.

УДК 541.128+541.14+546.261:620.193.

**ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИЧЕСКИХ ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКОГО
ВЫДЕЛЕНИЯ ВОДОРОДА НА МЕТАЛЛОКЕРАМИЧЕСКИХ КОМПОЗИТАХ
ИЗ МУРАВЬИНОЙ КИСЛОТЫ ПОД ДЕЙСТВИЕМ ВИДИМОГО ИЗЛУЧЕНИЯ**

Т.В. Татарина, И.А. Артюх

Научный руководитель: доцент, к.х.н., Л.Н. Скворцова

Национальный исследовательский Томский государственный университет,

Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, 634050

E-mail: tanya070807@gmail.com

**STUDY OF KINETIC REGULARITIES OF PHOTOCATALYTIC EVOLUTION OF HYDROGEN
ON METAL-CERAMIC COMPOSITES FROM FORMIC ACID UNDER VISIBLE LIGHT**

T.V. Tatarynova, I.A. Artyukh

Scientific Supervisor: Ass. Prof., Ph.D., L.N. Skvortsova

Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin str., 36, 634050

E-mail: tanya070807@gmail.com

***Abstract.** The processes of photocatalytic evolution of H₂ from HCOOH solutions under the visible light in the presence of Ta-containing metal-ceramic composites based on silicon nitride in the absence and with the addition of H₂O₂ are studied depending on the concentration of the substrate and the pH of the suspension. It has been established that the dependence of the rate of photocatalytic hydrogen production on the concentration of HCOOH follows to the Langmuir–Hinshelwood mechanism.*

Введение. Установлена высокая производительность железосодержащих композитов на основе нитрида кремния и сialона, полученных методом СВС, в процессе фотокаталитического генерирования H₂ при разложении органических веществ в условиях УФ облучения [1]. Эффективность связана с сочетанием процессов гетерогенного и гомогенного фотокатализа благодаря наличию в керамических композициях широкозонных полупроводников (Si₃N₄, Si₃Al₃O₃N₅) и фазы металлического железа. Для смещения фотокаталитической активности композитов на основе нитрида кремния в область видимого света керамическая матрица была модифицирована полупроводниковыми соединениями тантала (TaON, Ta₂O₅). При оценке производительности Ta-содержащих катализаторов в процессе генерирования водорода из карбоновых кислот (H₂C₂O₄, HCOOH) при облучении УФ и видимым светом установлена наибольшая активность образца, синтезированного азотированием ферросиликоалюминия (ФСА) с добавкой в шихту 10 % мас. тантала, что обусловлено его лучшими морфологическими и оптическими свойствами [2]. Представляется актуальным исследование кинетических закономерностей и влияния pH раствора для оптимизации условий фотокаталитического процесса получения водорода.

Цель работы: установление кинетических закономерностей в процессе получения H₂ из HCOOH в присутствии Ta-содержащих металлокерамических композитов на основе нитрида кремния в условиях видимого излучения.

Экспериментальная часть. В работе исследован композит, полученный методом автоволнового горения в азоте ФСА с добавкой металлического тантала (10 % мас.). Оценку фотокаталитической активности композита проводили по объему выделившегося водорода методом газовой хроматографии (хроматограф «Кристалл 5000.1», Россия). В качестве источника видимого излучения использовали светодиодную лампу DIORA 30 производства ЗАО «Физтех-Энерго» (Томск) с диапазоном 410-750 нм. В качестве «жертвенного» реагента исследовали раствор HCOOH.

Методика эксперимента: навеску композита массой 200 мг помещали в реактор емкостью 100 мл и заливали 20-ю мл раствора HCOOH, затем при необходимости добавляли 0,2 мл 0,1 М H₂O₂. Реактор герметично закрывали и ставили на магнитную мешалку, расположенную перед источником излучения. Перемешиваемая суспензия композит/раствор до начала облучения барботировалась из баллона азотом для удаления адсорбированных катализатором газов. В процессе облучения в реактор подавали азот с постоянной скоростью (10 мл/мин). Отбор проб на анализ производили в закрывающуюся газовую пипетку объемом 100 мл после её 10 минутной промывки азотом. Сбор газовой смеси осуществляли в течение 10 минут. Расчет концентраций компонентов газовой смеси проводили методом абсолютной калибровки в программе «Хроматэк Аналитик 2.5».

Для получения кинетических зависимостей исследовали растворы HCOOH в интервале концентраций 0.026–0.8 М в отсутствие и с добавкой H₂O₂. Изменение pH суспензии производили путем добавления раствора HCl или NaOH по pH-метру.

Скорость процесса генерирования молекулярного водорода оценивали по формуле:

$$V = \frac{c \cdot V_{гп} \cdot 6 \cdot 10^5}{\tau \cdot 22,4} \left[\frac{\text{мкмоль}}{\text{мин}} \right],$$

где c – концентрация H₂ в газовой фазе, %; $V_{гп}$ – объём газовой пипетки, мл; τ – время сбора газовой смеси, мин.

Результаты. Исследовано влияние pH суспензии в интервале 1–8 на скорость фотокаталитического выделения H₂ из HCOOH (табл. 1). Наибольшая активность наблюдается при pH 2, что, вероятно, обусловлено оптимальным состоянием кислотно-основных центров поверхности и субстрата для процесса адсорбции.

Таблица 1

Результаты влияния pH суспензии на скорость выделения H₂ из HCOOH на композите (10 %- мас Та)

pH	1	2	3	4	5	6	7	8
V, мкмоль/мин	1,73	3,87	0,73	0,40	0,01	~0	~0	~0

Для установления механизма фотокаталитического выделения водорода получены зависимости скорости процесса от концентрации субстрата при оптимальном pH. На рис. 1. приведены зависимости скорости выделения H₂ на композите в отсутствие и с добавкой H₂O₂. Видно, что присутствие H₂O₂ снижает скорость процесса, причём при увеличении концентрации HCOOH наблюдается резкий перегиб зависимости. Особенностью процессов на твёрдой поверхности катализаторов является линейный рост скорости при малых концентрациях субстрата с выходом на плато при высоких концентрациях, что позволяет применять схему Ленгмюра–Хиншельвуда. Такая зависимость наблюдается для HCOOH в

отсутствии H_2O_2 (рис. 1). Для данного процесса представлена линейная аппроксимация уравнения Ленгмюра–Хиншельвуда:

$$V_0 = k \frac{KC_0}{1+KC_0},$$

где V_0 - начальная скорость процесса; K - константа адсорбции; k – эффективная константа скорости; C_0 – концентрация субстрата, преобразованного в координатах уравнения: $C_0/V = 1/k \cdot K + C_0/k$ (рис. 2). Для эксперимента с добавкой H_2O_2 проводили аппроксимацию 2-х участков зависимости: 1) c_{HCOOH} (0,026-0,26) М; 2) c_{HCOOH} (0,39-0,80) М. Параметры уравнения Ленгмюра–Хиншельвуда приведены в табл. 2.

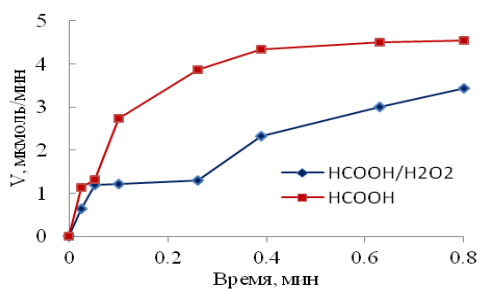


Рис. 1. Зависимость скорости выделения H_2 на композите от начальной концентрации $HCOOH$ в отсутствие и с добавкой H_2O_2

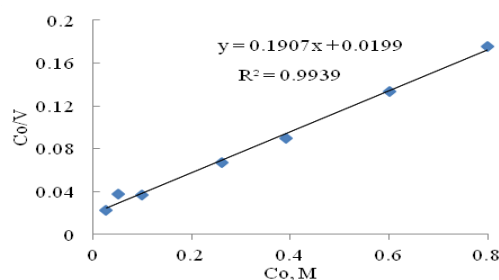


Рис. 2. Аппроксимация экспериментальных данных в координатах уравнения Ленгмюра–Хиншельвуда

Таблица 2

Параметры аппроксимации экспериментальных данных уравнением Ленгмюра–Хиншельвуда

Параметр	В отсутствие H_2O_2	Добавка H_2O_2 , $C=10^{-3}$ М	
		c_{HCOOH} , (0,026-0,26) М	c_{HCOOH} , (0,39-0,80) М
K , (моль/л) ⁻¹	9,59	52,5	1,47
k , ммоль/мин	5,24	1,40	6,31
R^2	0,99	0,99	0,99

Заключение. Установлено, что зависимость скорости фотокаталитического выделения водорода от концентрации $HCOOH$ подчиняется механизму Ленгмюра–Хиншельвуда для мономолекулярной реакции. Добавка H_2O_2 приводит к снижению скорости выделения H_2 из $HCOOH$, причём при малых концентрациях субстрата адсорбция протекает значительно быстрее, чем выделение H_2 . При больших концентрациях $HCOOH$ скорость выделения H_2 заметно возрастает, возможно, при участии процесса фото-Фентона.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Artukh I.A., Bolgaru K.A., Dychko K.A., Bavykina A.V., Sastre F., Skvortsova L.N. Hydrogen production by Photocatalytic Degradation of Organic Substances Using Iron-Containing Metal-Ceramic Composites Under UV and Visible-Light Irradiation // Journal ChemistrySelect. – 2021. – No. 6. – P. 10025–10032.
- Скворцова Л.Н., Болгару К.А., Казанцева К.И., Тихонова И.А., Регер А.А., Дычко К.А. Фотокаталитическая деградация фармацевтических загрязнителей при облучении УФ и видимым светом с применением железосодержащих металлокерамических композитов // Известия вузов. Физика. – 2022. – Т. 65, № 11, – С. 145–154.

УДК 53.044

**КАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ МАГНИТОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ НАНОЧАСТИЦ
С МАГНИТОСТРИКЦИОННЫМ ЯДРОМ ФЕРРИТА МАРГАНЦА И ПЬЕЗОЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ
ОБОЛОЧКОЙ $Ba_{0,85}Ca_{0,15}Zr_{0,1}Ti_{0,9}O_3$**

А.О. Уракова, Р.В. Чернозем

Научный руководитель: профессор, д.т.н., Р.А. Сурменев

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050

E-mail: rsurmenev@mail.ru

**CATALYTIC ACTIVITY OF MAGNETOELECTRIC NANOPARTICLES WITH
A MAGNETOSTRICTIVE MANGANESE FERRITE CORE AND PIEZOELECTRIC**

$Ba_{0,85}Ca_{0,15}Zr_{0,1}Ti_{0,9}O_3$ SHELL

A.O. Urakova, R.V. Chernozem

Scientific Supervisor: Prof. Dr., R.A. Surmenev

Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050

E-mail: rsurmenev@mail.ru

Abstract. *In the present study, the catalytic activity of biocompatible magnetoelectric (ME) core-shell nanoparticles (NPs) based on $MnFe_2O_4$ (MFO) and $Ba_{0,85}Ca_{0,15}Zr_{0,1}Ti_{0,9}O_3$ (BCZT). ME NPs were formed via hydrothermal method. Rhodamine B was used a model dye. Prior to BCZT shell formation, magnetostrictive cores were functionalized with oleic acid (OA) or polyvinylpyrrolidone (PVP). The solution with the dye and nanoparticles of different concentrations was exposed to an alternating magnetic field with an amplitude of 150 mT and a frequency of 100 Hz. The efficiency of the model dye degradation reached more than 50% after 1 hour of exposure with magnetoelectric nanoparticle concentrations of 4 mg/ml and 8 mg/ml. Nanoparticles based on PVP-functionalized MFO cores showed more effective catalytic activity compared to NPs based on the OA-functionalized MFO cores.*

Введение. Магнитоэлектрические (МЭ) наноструктуры во многих исследованиях показывают высокую эффективность в качестве материалов для лечения рака [1, 2] и деградации органических соединений [3]. Более того, сообщалось об улучшении лечения рака, когда применялись как лекарство, так и катализ [4]. Магнитоэлектрические наночастицы (НЧ) особо привлекательны тем, что позволяют осуществлять катализ без участия сокатализаторов или других молекул. Такой результат возможен благодаря генерации на поверхности пьезооболочки активных форм кислорода. При приложении переменного магнитного поля, магнитострикционные ядра испытывают деформацию, которая передается пьезоэлектрической оболочке, что вызывает поляризацию оболочки магнитоэлектрической наночастицы [3]. Это приводит к образованию поверхностных зарядов, которые реагируют с окружающими молекулами кислорода и воды с образованием супероксидов и гидроксильных радикалов. Эти супероксиды и гидроксильные радикалы затем взаимодействуют с органическими загрязняющими веществами и разлагают их на побочные продукты. Однако в исследовании [3] использовались

наночастицы, в состав магнитоотрицательного ядра которых входит токсичный CoFe_2O_4 , что может негативно влиять на решение задачи адресной доставки лекарств. Достойной альтернативой токсичным ядрам являются биосовместимые с высокой намагниченностью магнитоотрицательные ядра феррита марганца. А в качестве замены пьезоэлектрической оболочки BaTiO_3 , используемой в исследованиях [1, 3], был выбран биосовместимый $\text{Ba}_{0,85}\text{Ca}_{0,15}\text{Zr}_{0,1}\text{Ti}_{0,9}\text{O}_3$, который обладает более высокими пьезоэлектрическими свойствами.

Таким образом, целью данной работы является изучение каталитической активности МЭ наночастиц системы «ядро-оболочка» на основе биосовместимых материалов, как MnFe_2O_4 и $\text{Ba}_{0,85}\text{Ca}_{0,15}\text{Zr}_{0,1}\text{Ti}_{0,9}\text{O}_3$.

Экспериментальная часть. Синтез магнитоотрицательных биосовместимых ядер феррита марганца (MFO) и оболочки $\text{Ba}_{0,85}\text{Ca}_{0,15}\text{Zr}_{0,1}\text{Ti}_{0,9}\text{O}_3$ (BCZT) был проведен с помощью гидротермального метода. Для получения ядер, реактивы $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ и NaOH растворялись в автоклаве в 70 мл деионизированной воды. Синтез проводился при температуре 200 °С в течение 3 ч. После синтеза ядра функционализировали с помощью 0,2 ммоль растворов агентов поливинилпирролида (ПВП) или олеиновой кислоты (ОК) при температуре 80 °С в течение 30 мин. BCZT оболочка была синтезирована в течение 24 часов при температуре 200 °С. Для этого ядра MFO помещали в 60 мл раствора на основе CaCl_2 , $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ и TiCl_4 . Полученные МЭ НЧ сушили в вакууме в течение суток.

Для исследования каталитической активности МЭ НЧ MFO-BCZT в качестве модельного красителя был выбран Родамин В (Rh В). Концентрация Rh В в деионизированной воде составляла 2 мкг/мл. В полученный раствор с модельным красителем помещались МЭ НЧ и подвергались воздействию магнитного поля частотой 100 Гц и амплитудой 150 мТл. Концентрация МЭ НЧ составляла 1 мг/мл, 4 мг/мл и 8 мг/мл в растворе с Rh В.

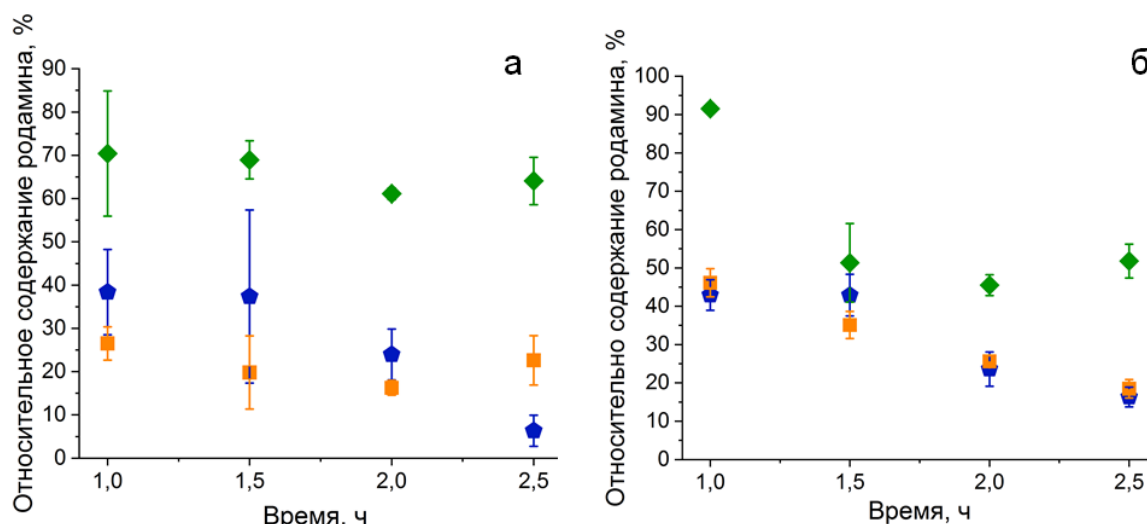


Рис. 1. Кривые изменения относительного содержания Rh В, полученные под действием магнитного поля 150 мТл и 100 Гц для МЭ НЧ MFO-BCZT, ядра которых функционализированы ПВП(а) и ОК(б), с концентрацией 1 мг/мл (зелёный), 4 мг/мл (синий) и 8 мг/мл (оранжевый)

Результаты. Установлено, что увеличение концентрации магнитоэлектрических наночастиц приводит к ускорению процесса деградации модельного красителя Rh В. Например, распад родамина достигал до $(51,8 \pm 4,4)\%$ за 2,5 часа для 1 мг/мл концентрации частиц MFO-BCZT, ядра которых

функционализованы олеиновой кислотой, а при концентрации 8 мг/мл содержание Rh В снижалось до $(18,5 \pm 2,4)\%$ в течение 2,5 часов. МЭ наночастицы, с ядрами, функционализированными ПВП, по сравнению с МЭ наночастицами, с ядрами, функционализированными олеиновой кислотой, показали более интенсивный результат каталитической активности. Так для растворов концентрацией 4 мг/мл при длительности воздействия магнитным полем 2,5 часа магнитоэлектрические наночастицы, у которых ядра функционализованы ОК, концентрация Rh В снижалась до $(16,3 \pm 2,3)\%$, а для МЭ НЧ, у которых ядра функционализованы ПВП, достигала значения $(6,3 \pm 3,6)\%$. Такой эффект можно объяснить строением оболочки функционализированных магнитоэлектрических наночастиц. По сравнению с магнитоэлектрическими наночастицами, магнитострикционные ядра которых функционализованы олеиновой кислотой, у магнитоэлектрических наночастиц, с ядрами функционализированными ПВП, на поверхности пьезооболочки наблюдалось образование мелких наночастиц BCZT около 10 нм. Это увеличивало эффективную площадь поверхности пьезооболочки у МЭ НЧ, что продуцировало более интенсивное образование активных форм кислорода, которые в свою очередь взаимодействовали с модельным красителем, вызывая его деградацию.

Стоит отметить, что увеличение концентрации магнитоэлектрических наночастиц в растворе с 4 мг/мл до 8 мг/мл не приводит к ускорению деградации родамина. Возможно, это вызвано агломерацией наночастиц MFO-BCZT, которая приводит к уменьшению их эффективной площади поверхности для продуцирования активных форм кислорода.

Заключение. Таким образом, в результате проведенных исследований установлено наличие МЭ свойств в разработанных НЧ на основе $MnFe_2O_4$ и BCZT, что подтверждается каталитической активностью НЧ под воздействием переменного магнитного поля на модельном красителе Rh В. Изучена закономерность между концентрацией МЭ НЧ и скоростью деградации Родамина В. В дальнейшем планируется исследование влияние параметров магнитного поля на эффективность каталитической активности.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (соглашение №075-15-2021-588 от 1.06.2021) и гранта РФФИ № 23-23-00511.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Soutik Betal et.al A remotely controlled probe for targeted cell manipulation // Scientific reports. – 2018. – Vol. 8. – P. 1-9.
2. Abhignyan Nagesetti et.al Multiferroic core-shell magnetoelectric nanoparticles as NMR sensitive nanoprobe for cancer cell detection // Scientific reports, – 2017. – Vol. 8. – P. 1-9.
3. Fajer Mushtaq et.al MagnetoElectrically Driven Catalytic Degradation of Organics // Advanced Materials – 2019. – Vol. 31. – P. 1901378
4. Marino A. et.al Ultrasound-activated piezoelectric nanoparticles inhibit proliferation of breast cancer cells// Colloid Interface Sci. – 2019. – Vol. 538. – P. 449-461.

УДК 544.03

ФОТОДЕГРАДАЦИЯ 4-ЦИАНОФЕНОЛА С ПОМОЩЬЮ ОКИСЛИТЕЛЬНОГО ФОТОЛИЗА

А.А. Федорова

Научный руководитель: профессор, д.ф-м.н., И.В. Соколова

Национальный исследовательский Томский государственный университет,

Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, 634050

E-mail: stasy_fedorova@mail.ru

PHOTODEGRADATION OF 4-CYANOPHENOL USING OXIDATIVE PHOTOLYSIS

A.A. Fedorova

Scientific Supervisor: Prof., Dr., I.V. Sokolova

Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin str., 36, 634050

E-mail: stasy_fedorova@mail.ru

***Abstract.** The results of a study on photooxidation are presented 4-cyanophenol in aqueous solutions in the presence of hydrogen peroxide microadditives different concentration. It has been established that the maximum oxidation states are observed at photooxidation with a KrCl excilamp (222 nm) in the presence of hydrogen peroxide with a concentration of $2.5 \cdot 10^{-6}$ and reach 99%.*

Введение. В последние годы увеличилась актуальность проблемы загрязнения сточных вод фенольными загрязнителями такими как гидроксипроизводные бензола, крезолы, и некоторые другие типы. В настоящее время для удаления фенольных соединений из сточных и природных вод используются регенерационные (экстракция, адсорбция, ионный обмен) и деструктивные (химическое, электрохимическое, фотохимическое, фотоэлектрохимическое окисление) методы [1]. Актуальность исследования воздействия световых излучений на различные загрязнители, главным образом связанные с промышленными отходами, определяется тем, что химические агенты часто устойчивы к биоразложению и могут накапливаться в природных водах и почвах, вызывая риски для здоровья человека. Ультрафиолетовое излучение является важным способом разрушения устойчивых химических соединений и эксилампы на различных эксимерных и эксиплексных молекулах позволяют использовать источники излучения с различными спектральными характеристиками [2]. Они особенно эффективны для очистки от органических загрязнителей, потому что полосы их излучения соответствуют энергиям диссоциации основных связи органических соединений.

В настоящее время проводятся многочисленные исследования по применению гомогенных катализаторов в процессах окисления сложных органических соединений. Одним из широко применяемых подобных катализаторов является пероксид водорода (H_2O_2). Добавление H_2O_2 в систему в сочетании с УФ-излучением позволяет не только ускорить деструкцию исходных трудноокисляемых органических соединений, но и привести к более полной минерализации промежуточных продуктов УФ-окисления, при этом взаимодействуя с органическими соединениями и кислородсодержащими интермедиантами [3]. Для ускорения реакции и эффективности фотоокисления были проведены исследования по влиянию концентрации H_2O_2 на УФ-окисление водного раствора 4-цианофенола.

Таким образом, целью данной работы являлось исследование влияния введения микродобавок пероксида водорода с УФ-облучением эксилампами KrCl, XeBr на фотоокислительную деструкцию водного раствора 4-цианофенола.

Экспериментальная часть. Объектом исследования являлся 4-цианофенол, с химической чистотой 98 % (фирма «ALDRICH»). Спектры поглощения водных растворов 4-цианофенола (5×10^{-6} М) регистрировали на спектрофлуориметре SM2203 (фирма «Solar», Беларусь). В качестве источников УФ излучения была использована импульсная эксилампа на рабочих молекулах XeBr (282 нм) с параметрами $\Delta\lambda = 5\text{—}10$ нм, $W_{\text{пик}} = 18$ мВт/см², $f = 200$ кГц, длительность импульса 1 мкс, которая была разработана в Институте сильноточной электроники СО РАН, г. Томск под руководством профессора Тарасенко В.Ф. [4]. Пероксид водорода (H₂O₂, w = 37 %) с концентрацией (5×10^{-6} М, $2,5 \times 10^{-6}$ М, 1×10^{-6} М) использовали в качестве добавки. Облучение водных растворов исследуемого соединения проводилось в стационарном режиме в кварцевой кювете размером 1 см. Время облучения варьировалось от 1 минуты до 160 минут.

Результаты. На рис. 1 приведены спектры поглощения 4-цианофенола с концентрацией $5 \cdot 10^{-6}$ М в воде с добавкой пероксида водорода в соотношениях (1:0,5 1:1, 1:2) без УФ-облучения эксиплексными лампами. В результате длительного облучения 160 минут не наблюдали значительного фоторазложения 4-цианофенола [4]. Из-за несовпадения его длины волны с лампами KrCl (222 нм) и XeBr (283 нм), имеющимися у нас в наличии, поэтому было решено использовать добавку пероксида водорода с концентрацией (1:1; 1:0,5; 1:2). В результате даже без облучения мы наблюдаем значительное уменьшение интенсивности при увеличении концентрации пероксида водорода в 2 раза (рис. 1). Происходит карбоксилирование 4-цианофенола в присутствии окислителя H₂O₂ [5].

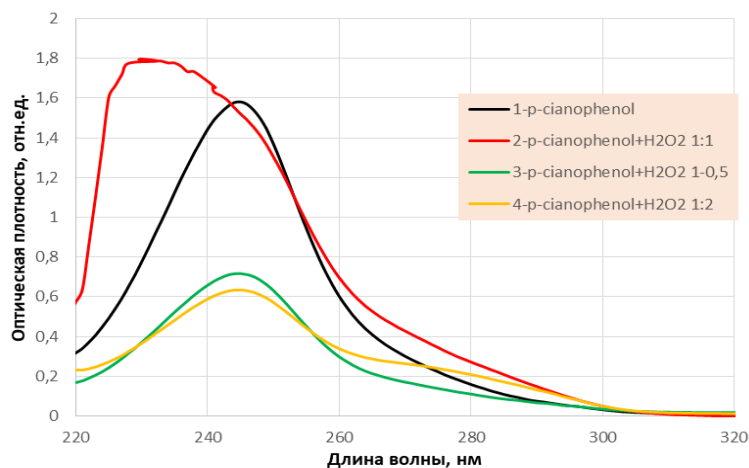


Рис. 1. Спектры поглощения 4-цианофенола ($5 \cdot 10^{-6}$ М) в воде с добавкой H₂O₂ в разном соотношении без облучения: 4-цианофенол без перекиси водорода (кр. 1), 4-цианофенол + H₂O₂ в соотношении 1:1 (кр. 2); в соотношении 1:0,5 (кр. 3); в соотношении 1:2 (кр. 4)

При дальнейшем облучении смеси 4-цианофенола с H₂O₂ происходит сдвиг полосы поглощения с 245 нм в более коротковолновую область. В результате наблюдается успешное действие УФ облучения эксилампой KrCl (222 нм) на смесь и полная деструкция 4-цианофенола в соотношении с пероксидом водорода (1:2) после 60 минут облучения. Лампа XeBr (283 нм) даже после 160 минут облучения не показала эффективного результата, так как не попадала на максимум полосы 4-цианофенола.

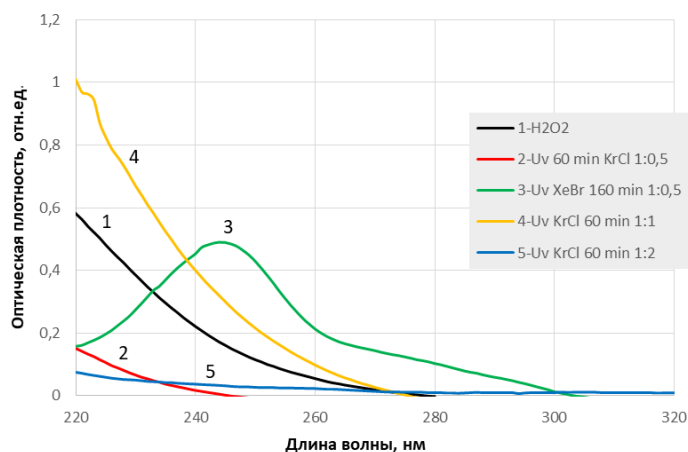
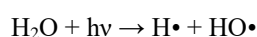


Рис. 2. Спектры поглощения 4-цианофенола ($5 \cdot 10^{-6}$ M) в воде с H_2O_2 с разным соотношением после облучения: H_2O_2 (кр. 1), соотношение 1:0,5 KrCl в течении 60 минут (кр. 2), соотношение 1:0,5 XeBr (282 нм) в течении 160 мин (кр. 3); соотношение 1:1 KrCl в течении 60 мин (кр. 4); соотношение 1:2 KrCl в течении 60 мин (кр. 5) в стационарном режиме

Вероятно, при невысоких концентрациях пероксида водорода в облучаемых растворах основным источником образования гидроксильных радикалов является фотолиз молекулы воды по реакции:



При использовании H_2O_2 возможно проведение окислительных процессов разной глубины.

Закключение. На основании полученных результатов можно сделать заключение о том, что совместное воздействие УФ-излучения эксилампы KrCl (222 нм) и пероксида водорода (метод УФ/ H_2O_2) позволяет получить более высокие показатели эффективности деструкции 4-цианофенола в выбранном концентрационном диапазоне. Установлено, что исходные концентрации добавок H_2O_2 в системе оказывают существенное влияние на фотоокисление 4-цианофенола.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Волгина Т.Н., Кукурина О.С., Новиков В.Н. Исследование деструкции фенола окислительным способом: химия в интересах устойчивого развития. – 2005. – № 1. – С. 41-44.
2. Бойченко А.М., Ломаев М.И., Панченко А.Н. и др. Ультрафиолетовые и вакуумно-ультрафиолетовые эксилампы: физика, техника и применения. Томск: STT, 2011. – 512 с.
3. Rubio-Clemente R.A. Torres-Palma G.A. Penuela, Removal of polycyclic aromatic hydrocarbons in aqueous environment by chemical treatments: a review, Sci. Total Environ – 2014. – Vol. 478. – P. 201-225.
4. Федорова А.А. Фотодеградация 4-цианофенола с помощью УФ-излучения эксилампы // Перспективы развития фундаментальных наук \ сборник тезисов XV Международной конференции студентов и молодых ученых. Г. Томск, 28 апреля 2022 г. - Томск: Национальный исследовательский Томский государственный университет. – 2022. – Т. 2 – С. 230-232.
5. Mikami N., Ohkawa H., Miyamoto J. Photodecomposition of Surecide (0-Ethyl-O-4-Cyanophenyl Phenylphosphonothioate) and Cyanox (0, 0-Dimethyl 0-4-Cyanophenyl Phosphorothioate), Journal of Pesticide Sci. – 1976. – No. 1. – P. 273-281.

УДК 538.911

ФОРМИРОВАНИЕ ГРАДИЕНТНОГО ПОКРЫТИЯ НА ОСНОВЕ ZrO_2 НА ПОВЕРХНОСТИ ZrB_2 ИММЕРСИОННЫМ МЕТОДОМН.Е. Федянин, В.В. Шмаков, И.А. Фотин

Научный руководитель: к.ф.-м.н., А.С. Буюков

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050

E-mail: nef2@tpu.ru**FORMATION OF GRADIENT COATING BASED ON ZrO_2 ON THE SURFACE OF ZrB_2 WITH IMMERSION METHOD**N.E. Fedyanin, V.V. Shmakov, I.A. Fotin

Scientific Supervisor: Dr., A.S. Buyakov

Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050

E-mail: nef2@tpu.ru

Abstract. *In this investigation the possibility of making gradient ceramic material made of ceramics with a great difference in coefficient of thermal expansion (CTR) using immersion method. Uniaxial cold pressing, cold plasma treatment, vacuum sintering, X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM) were used in the investigation. ZrB_2 -SiC porous samples were made using uniaxial cold pressing of mechanically activated powders and sintered in vacuum at 1600 °C. For better wettability samples were treated with cold plasma. ZrO_2 coating were formed with immersion method by dipping in slurry from made of organic solvent. Samples from slurry were immediately transferred in a vacuum furnace for sintering at 1800 °C with 5 MPa of pressure. As a result, a possibility of forming ZrO_2 - ZrB_2 gradient composite were proved. Formed internal microstresses were measured and investigated with XRD.*

Введение. На данный момент является актуальной проблема тепловой защиты конструкций, работающих при высоких температурах, превышающих 1500 °C. Например, защита носовых обтекателей космических аппаратов, защита корпусов двигателей летательных аппаратов, изделия для литейной промышленности [1]. Одним из методов решения проблем нагрева высокотемпературных установок, например, двигателей реактивных самолетов являются различные активные системы охлаждения такие как активное охлаждение топливом, пленочное охлаждение [2]. Однако данные системы не являются технологичным решением, так как они усложняют конструкцию и процесс производства.

Иным решением данной проблемы является применение теплозащитных покрытий. Перспективным и активно исследуемым направлением являются материалы из класса высокотемпературных керамик, например, диборид циркония, ZrB_2 [3]. Он обладает высокой температурой плавления, $t_{пл} = 3000$ °C, химической инертностью и высокой прочностью. Однако данный материал обладает высокой хрупкостью, возможностью окисления до ZrO_2 при работе в диапазоне высоких температур, а также высокой теплопроводностью порядка 57,8 Вт/(м·К).

Устранение данных недостатков возможно с применением покрытия на основе оксида циркония, ZrO_2 . Данный материал обладает аномально низкой теплопроводностью в 2,5 Вт/(м·К), при этом обладая достаточной температурой плавления для его применения в выше описанных случаях, 2715 °С.

Препятствием к формированию покрытия из ZrO_2 на матрице из ZrB_2 является разница коэффициентов теплового расширения (КТР) данных материалов. У ZrB_2 коэффициент теплового расширения равен $6.2 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ [4], у ZrO_2 величина коэффициента теплового расширения составляет $12.2 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ [5]. Данное различие в КТР рассматриваемых керамик не дает получить покрытие путем непосредственного спекания их в печи. Нанесение оксида циркония на диборид циркония возможно лишь методами химического и физического осаждения вещества из газа, методом искрового плазменного спекания, а также с использованием технологии горячего прессования.

Цель работы – создание композиционного материала с комплексной теплопроводностью, где фронтальный теплозащитный слой обладает большей температурой плавления, но также и большей теплопроводностью, а тыльный слой, обращенный к основной конструкции – низкой теплопроводностью.

Экспериментальная часть. Образцы из ZrB_2 были получены холодным одноосным прессованием с последующим отжигом при 1600 °С в вакууме. Для улучшения смачиваемости была проведена обработка холодной плазмой в течение 60 с при частоте обработки 1 000 Гц, энергии плазмы 0,32 Дж. Покрытие наносилось окунанием образцов в суспензию с субмикронным порошком ZrO_2 . Окончательное спекание керамик ZrB_2 – ZrO_2 осуществлялось под давлением 5 МПа при температуре 1800 °С в вакууме. Рентгенофазовый анализ исследуемых керамик осуществлялся на поверхности и последовательно на глубине 25, 50 и 75 мкм под поверхностью после шлифовки с помощью тонких алмазных паст.

Результаты. Получены пористые образцы ZrB_2 – SiC , пористость которых составила 48 % без применения добавок для спекания, способствующих повышению пористости. Полученное покрытие является градиентным, что подтверждается рентгенофазовым анализом, рисунок 1. Фазовый состав поверхности исследуемых керамик представлен ZrB_2 и кубической модификацией ZrO_2 (52,13 %). На глубине 25 мкм от поверхности суммарная относительная интенсивность рефлексов кубического оксида циркония составляла 31,88 %, на глубине 50 мкм 3,64 %, а на глубине 75 мкм менее 1,5 %.

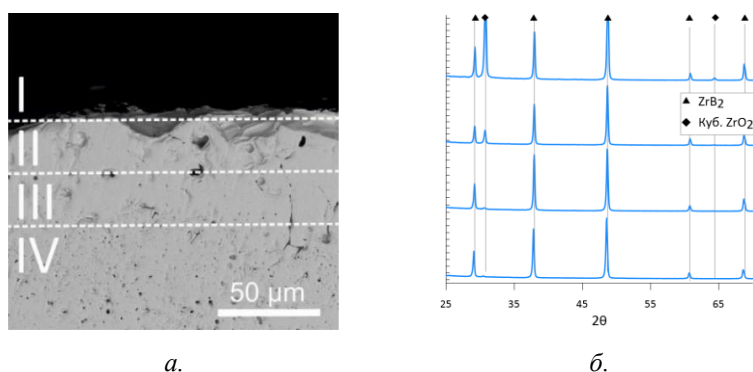


Рис. 1. а. Микроструктура; б. Фазовый состав исследуемой керамики

Заключение. Показана возможность формирования поверхностного градиентного покрытия иммерсионным методом, где материал матрицы, ZrB_2 , материал покрытия – ZrO_2 , обладают различным коэффициентом теплового расширения. Исследование микроструктуры показало, что сформированное

покрытие отличается большей плотностью, чем матрица, а интерфейс матрица-покрытие характеризуется отсутствием дефектов в виде несплошностей и трещин. По результатам рентгенофазового анализа видно, что структура полученного покрытия имеет переходный, градиентный состав от поверхности образца к его центру.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИФПМ СО РАН, тема номер FWRW-2021-0009.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Monteverde F., Bellosi A., Guicciardi S. Processing and properties of zirconium diboride-based composites // Journal of the European Ceramic Society. – 2002. – Vol. 22., No. 3. – P. 279-288.
2. Yin Hai Z. H. U. et al. Review on active thermal protection and its heat transfer for airbreathing hypersonic vehicles // Chinese Journal of Aeronautics. – 2018. – Vol. 31., No. 10. – P. 1929-1953.
3. Zhang M. et al. Application of ZrB₂ thin film as a low emissivity film at high temperature // Applied Surface Science. – 2020. – Vol. 527. – P. 146763.
4. Kovalev D. Y. et al. Thermal expansion of micro-and nanocrystalline HfB₂ // High Temperature. – 2019. – Vol. 57., No. 1. – P. 32-36.
5. Properties: Zirconia - ZrO₂, Zirconium Dioxide [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://www.azom.com/properties.aspx?ArticleID=133> (дата обращения: 10.02.2023).

УДК 691.175.2+537.226.4

**ПОЛУЧЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ МАГНИТОАКТИВНЫХ СКЭФФОЛДОВ
НА ОСНОВЕ СОПОЛИМЕРА ВИНИЛИДЕНФТОРИДА И ТРИФТОРЭТИЛЕНА
И МОДИФИЦИРОВАННЫХ НАНОЧАСТИЦ МАГНЕТИТА**

А.А. Фетисова, В.В. Ботвин

Научный руководитель: профессор, д.т.н., Р.А. Сурменев

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050

E-mail: zerospace25@gmail.com

**SYNTHESIS AND INVESTIGATION OF THE PROPERTIES OF MAGNETOACTIVE SCAFFOLDS
BASED ON A COPOLYMER OF VINYLIDENE FLUORIDE AND TRIFLUOROETHYLENE
AND MODIFIED MAGNETITE NANOPARTICLES**

A.A. Fetisova, V.V. Botvin

Scientific Supervisor: Prof., Dr., R.A. Surmenev

Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050

E-mail: zerospace25@gmail.com

Abstract. *This study devoted to the synthesis of magnetoactive scaffolds based of copolymer of vinylidene fluoride and trifluoroethylene (P(VDF-TrFE)) and modified Fe_3O_4 nanoparticles as prospective materials for various fields of medicine. Pure and composite P(VDF-TrFE) scaffolds with 5, 10, and 15 wt.% of modified Fe_3O_4 nanoparticles were fabricated by electrospinning method. Study of composition, morphology, and other properties demonstrates that all obtained scaffolds have beads-free fibers about 1 μm , uniform distribution of the magnetic filler, and quite high values of saturation magnetization, which are consistent with the content of magnetic Fe_3O_4 nanoparticles.*

Введение. Магнитоэлектрические композиционные материалы являются перспективными объектами исследования, поскольку находят широкое применение не только в медицине, но и в микроэлектронике, при изготовлении сенсоров и других современных «умных» устройств [1]. Значимость таких материалов обусловлена, в том числе, и их способностью проявлять магнитоэлектрический эффект, который может быть реализован, например, за счет воздействия на материал магнитным полем, что может быть востребовано при неинвазивных способах лечения [2]. Магнитоэлектрические композиционные материалы преимущественно включают в свой состав пьезоактивный полимер и магнитный наполнитель, имеющие эксплуатационные преимущества по сравнению с аналогичными магнитоэлектрическими материалами на основе только неорганических соединений. В качестве пьезополимера широко используют поли(винилиденфторид) (PVDF) или его сополимеры с трифторэтиленом как класс полимеров с наилучшими пьезоэлектрическими свойствами, реализующимися за счет наличия пьезоактивной β -фазы [3]. При этом, сополимер винилиденфторида и трифторэтилена (P(VDF-TrFE)) характеризуется наибольшим содержанием β -фазы вследствие ее стабилизации, обусловленной стерическим эффектом трифтоэтиленовых повторяющихся звеньев.

В качестве магнитного наполнителя могут выступать наночастицы магнетита, которые просты в получении, являются биосовместимыми и характеризуются высокими величинами намагниченности насыщения [4]. С точки зрения получения магнитоактивных композиционных скэффолдов важное значение имеют способ синтеза и введения компонентов, характер их взаимодействия и комплексное влияние на свойства получаемых материалов. Эта научная проблема согласно литературе слабо изучена, что затрудняет дальнейшую разработку и внедрение магнитоактивных материалов на основе P(VDF-TrFE).

Целью работы являлось получение магнитоактивных скэффолдов на основе P(VDF-TrFE) с различным содержанием модифицированных наночастиц Fe_3O_4 и исследование их состава, физико-химических свойств и природы взаимодействия полимера и магнитного наполнителя.

Экспериментальная часть. Магнитоактивные скэффолды на основе P(VDF-TrFE) и наночастиц магнетита получали методом электроспиннинга. В качестве рабочего раствора использовали 20 %-ный раствор P(VDF-TrFE) с молекулярной массой 300 000. При синтезе композитных скэффолдов вводили 5, 10 и 15 масс. % модифицированных наночастиц магнетита, в том числе лимонной кислотой (ЛК), которые получали по методике [5]. Структуру и фазовый состав полученных материалов исследовали методами ИК-спектроскопии и рентгенофазового анализа (РФА). Морфологию наночастиц магнетита и скэффолдов изучали методами сканирующей электронной (СЭМ) и оптической микроскопии. Магнитные свойства исходных наночастиц и композитных скэффолдов определяли с помощью импульсного магнитометра.

Результаты. Морфология и фазовый состав модифицированных ЛК наночастиц магнетита (Fe_3O_4 -ЛК) представлены на рисунке 1. Полученные наночастицы имеют средний размер около 11,6 нм, а дифрактограмма содержит характеристические рефлексы, относящиеся к фазе Fe_3O_4 . Измеренная намагниченность насыщения наночастиц Fe_3O_4 -ЛК составила 62,0 ед/г.

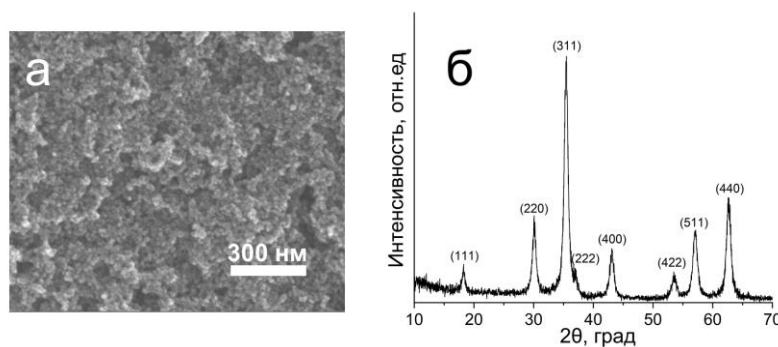


Рис. 1. СЭМ микрофотография (а) и дифрактограмма (б) наночастиц Fe_3O_4 -ЛК

Полученные на основе наночастиц Fe_3O_4 -ЛК скэффолды P(VDF-TrFE) согласно анализу оптических микрофотографий (Рис.2) имеют средний диаметр волокон около 1 мкм, характеризуются отсутствием дефектов и видимых агломератов магнитного наполнителя. Последнее может быть обусловлено природой модификатора. Использование ЛК как одного из модификаторов наночастиц Fe_3O_4 в процессе их синтеза приводит к снижению склонности частиц к агломерации. В случае композитных скэффолдов, наличие молекул ЛК на поверхности наночастиц Fe_3O_4 способствует дополнительно усилению связывания полимер-наполнитель за счет межмолекулярных водородных связей и дипольных взаимодействий. Кроме того, модифицированные наночастицы Fe_3O_4 влияют на содержание электроактивной β -фазы P(VDF-TrFE), которая напрямую связана с величиной

пьезоэлектрического коэффициента получаемых магнитоактивных композитных скэффолдов. Измеренные величины намагниченности насыщения полученных композитных скэффолдов закономерно оказались пропорциональны количеству введенного магнитного наполнителя, что позволяет варьировать магнитные свойства в зависимости от назначения магнитоактивных материалов и области их применения.

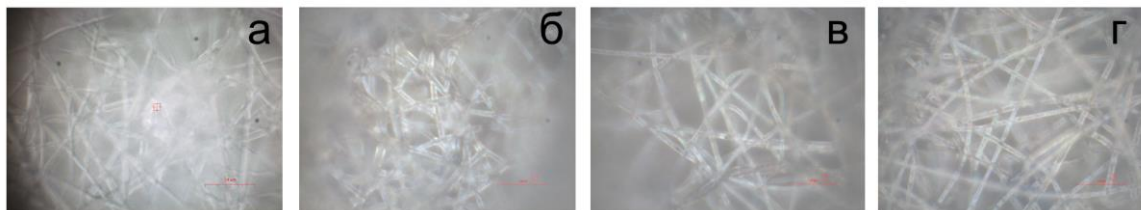


Рис. 2. Оптические микрофотографии скэффолдов на основе P(VDF-TrFE) (а) и его композитов с 5(б), 10 (в) и 15 (г) масс.% наночастиц Fe_3O_4 -ЛК

Заключение. Методом электроспиннинга получены магнитоактивные скэффолды P(VDF-TrFE) с различным содержанием модифицированных наночастиц Fe_3O_4 . Установлен состав, исследованы морфология и другие свойства исходных наночастиц Fe_3O_4 и композитных скэффолдов на их основе. Показано, что модификатор наночастиц (ЛК) приводит к усилению взаимодействий с P(VDF-TrFE) и оказывает влияние на свойства магнитоактивных скэффолдов, в том числе на морфологию волокон, распределение в них наночастиц магнитного наполнителя и его склонность к агломерации.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 22-73-00228).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ferson N.D., Uhl A.M., Andrew J.S. Piezoelectric and Magnetoelectric Scaffolds for Tissue Regeneration and Biomedicine: A Review // IEEE transactions on ultrasonics, ferroelectrics, and frequency control. – 2021. – Vol. 68, No.2. – P. 229-241.
2. Kopyl S., Surmenev R., Surmeneva M., Fetisov Y., Kholkin A. Magnetoelectric effect: principles and applications in biology and medicine – a review // Materials Today Bio. – 2021. – Vol. 12. – P. 100149.
3. Martins P., Lopes A.C., Lanceros-Mendez S. Electroactive phases of poly (vinylidene fluoride): Determination, processing and applications // Progress in Polymer Science. – 2014. – Vol. 39. – P. 683-706.
4. Niculescu A.-G, Chircov C., Grumezescu A.M. Magnetite nanoparticles: Synthesis methods – A comparative review // Methods. – 2022. – Vol. 199. – P. 16-27.
5. Mukhortova Yu.R., Pryadko A.S., Chernozem R.V., Pariy I.O., Akoulina E.A., Demianova I.V., Zharkova I.I., Ivanov Yu.F., Wagner D.V., Bonartsev A.P., Surmenev R.A., Surmeneva M.A. Fabrication and characterization of a magnetic biocomposite of magnetite nanoparticles and reduced graphene oxide for biomedical applications // Nano-Structures & Nano-Objects. – 2022. – Vol. 29. – P. 100843.

УДК 547.972.35+615.322

**ВЫЯВЛЕНИЕ КОЛИЧЕСТВЕННОГО СОДЕРЖАНИЯ ФЛАВОНОИДОВ В ЛИШАЙНИКЕ
USNEA BARBATA В ЗАВИСИМОСТИ ОТ ДРЕВЕСНЫХ ПОРОД ЕГО ПРОИЗРАСТАНИЯ**М. А. Фомичёва

Научный руководитель: доцент, к.х.н. Г. В. Ларина

Горно-Алтайский государственный университет,

Россия, г. Горно-Алтайск, ул. Ленина, 1, 649000

E-mail: fomicheva.mariam.02@mail.ru**THE QUANTITY ASSESSMENT OF FLAVONOIDS IN LICHEN USNEA BARBATA
WITH REFERENCE TO KINDS OF WOODY SPECIES**M. A. Fomicheva

Scientific Supervisor: Docent, Ph.D.G G.V. Larina

Gorno-Altai State University, Russia, Gorno-Altai, Lenina str., 1, 649000

E-mail: fomicheva.mariam.02@mail.ru

***Abstract.** The work presents results of research on the quantitative content of the sum of flavonoids in the lichen *Usnea Barbata* that grows in Gorny Altai. It is found that the content of flavonoids in *Usnea Barbata* depends on the botanic kind of the woody species and on bioclimatic conditions of the region in Gorny Altai. Different representatives of the mentioned biologically active agents characterize the presence of flavonoids in the aqueous alcoholic extracts. The collected data is to be considered when a technology of advanced processing of lichens from a mountainous region is proposed.*

Введение. Лишайник *Usnea Barbata* (Уснея бородатая) – это лишайник рода *Usnea*, представляет собой симбиоз грибов и водорослей. Химический состав лишайников представлен веществами первичного и вторичного метаболизма. Достаточно хорошо исследованной среди лишайниковых кислот является усниновая кислота, которая обладает противовирусной, антибиотической и противотуберкулезной активностью. Исследованиями установлено, что фенольные метаболиты лишайников обладают биологической активностью (противоопухоловой, антимикробной, антиоксидантной) и используются при лечении заболеваний различной этиологии [1-4].

В Республике Алтай биоразнообразие лишайников представлено 1572 видами. Представители лишайников рода *Уснея* произрастают на стволах хвойных и лиственных деревьев. При заготовке древесины они являются отходами вместе с корой и ветвями. Учитывая рекреационную значимость региона, целесообразным является изучение и вовлечение в переработку лишайников рода *Usnea*, которые находят применение в медицине, в пищевой промышленности и в косметике.

Целью представленного исследования является выявление количественного содержания флавоноидов в зависимости от субстрата произрастания лишайников и экологических условий ряда физико-географических провинций Горного Алтая.

Экспериментальная часть. Для количественного определения суммы флавоноидов использован метод дифференциальной спектрофотометрии. В указанном методе в качестве реагента используется

раствор $AlCl_3$. Оптическую плотность растворов снимали на спектрофотометре «ЮНИКО 1201». Измерения проводили при аналитической длине волны 412 нм. Содержание суммы флавоноидов в пересчете на рутин, % в исследуемых экстрактах рассчитывали по формуле:

$$X = [(A_x \cdot m_{ст} \cdot 1 \cdot 100 \cdot 25) / (A_{ст} \cdot m_{сырья} \cdot 50 \cdot 25 \cdot 1)] \cdot 100 \%,$$

где X – содержание суммы флавоноидов, в %; A_x – оптическая плотность экстракта с раствором $AlCl_3$; $m_{ст}$ – масса стандартного образца рутина, г; $m_{сырья}$ – масса сырья, г.

Результаты. На рисунке 1 представлены дифференциальные спектры комплексных соединений флавоноидов с реагентом $AlCl_3$. Комплексы флавоноидов водно-спиртовых экстрактов с $AlCl_3$ Сосны сибирской и Пихты обыкновенной (Северо-Восточный Алтай) (табл.1) согласно представленным дифференциальным спектрам поглощения характеризуются несколько иным набором индивидуальных флавоноидов, среди которых рутин не доминирует.

Предварительные результаты сравнительного изучения спектров поглощения водно-спиртовых экстрактов из исследуемых растений показали, что исследуемое лекарственное сырье содержит различные группы флавоноидов.

Таблица 1

Место отбора, субстрат произрастания лишайников и общее содержание флавоноидов

№ пробы	Место и дата отбора пробы	Субстрат произрастания лишайника	Содержание флавоноидов, %
1.	Улаганский р-он, 2017 г. (Юго-Восточный Алтай)	Лиственница сибирская	0,12
2.	Турочакский р-он, 2020 г. (Северо-Восточный Алтай)	Пихта обыкновенная	0,24
3.	Онгудайский р-он, 2020 г. (Центральный Алтай)	Сосна сибирская	0,43
4.	Онгудайский р-он, 2020 г. (Центральный Алтай)	Лиственница сибирская	0,18
5.	Турочакский р-он, с. Кебезень, 2022 г. (Северо-Восточный Алтай)	Сосна сибирская	0,40
6.		Берёза белая	0,08
7.		Лиственница сибирская	0,11
8.		Пихта обыкновенная	0,19
9.		Сосна сибирская, 2020 г.	0,28
10.	Онгудайский р-он, 2020 г. (Центральный Алтай)	Береза белая	0,11
11.		Пихта обыкновенная	0,19

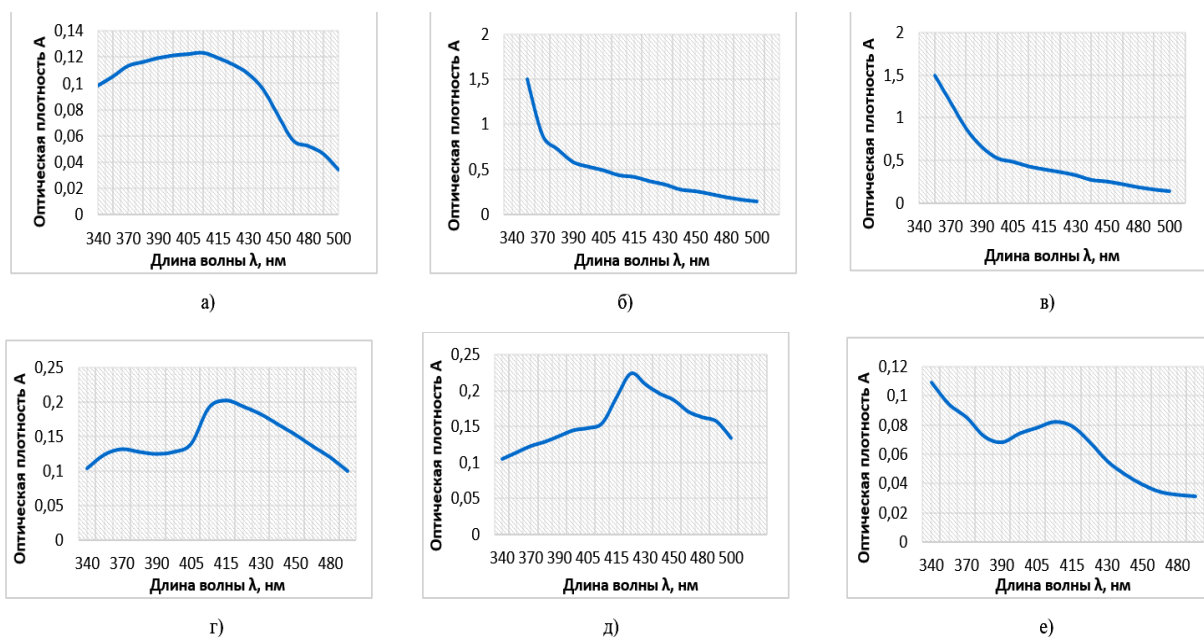


Рис. 1. Дифференциальные спектры поглощения комплексов флавоноидов водно-спиртовых экстрактов из *Usnea Barbata* с хлоридом алюминия: а) проба №1; б) проба №5; в) проба №2; г) проба №11; д) проба №3; е) проба №10

Содержание суммы флавоноидов в пересчете на рутин в воздушно-сухом сырье *Usnea Barbata* Северо-Восточного и Центрального Алтая находятся в близких диапазонах: 0,08 – 0,40 % и 0,07 – 0,43 %. Повышенные количества флавоноидов выявлены в *Usnea Barbata*, произрастающей на Сосне Сибирской – 0,43 % (Центральный Алтай) и 0,40 % (Северо-Восточный Алтай) (табл.1). Минимальное количество флавоноидов содержится в *Usnea Barbata*, произрастающей на Березе белой.

Закключение. Таким образом, содержание флавоноидов, накапливаемых в *Usnea Barbata* зависит от ботанического вида древесных пород, а также от биоклиматических условий ряда физико-географических провинций Горного Алтая. Указанное следует учитывать при разработке технологий глубокой переработки лишайников горного региона.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Щербакова А.И., Коптина А.В., Канарский А.В. Биологически активные вещества лишайников // Лесной журнал. – 2013. – № 3. – С. 7- 15.
2. Загоскина Н.В., Николаева Т.Н., Лапшин П.В., Заварзина А.Г., Заварзин А.А. О содержании фенольных соединений в различных видах лишайников Кольского полуострова // Химия растительного сырья. – 2011. – № 4. – С. 245-249.
3. Подтероб А.П. Химический состав лишайников и их медицинское применение // Химико-фармацевтический журнал. – 2008. – Т. 42. – С.32-38.
4. Сорокина О.Н. Спектрофотометрическое определение суммарного содержания флавоноидов в лекарственных препаратах растительного происхождения. Известия Саратовского ун-та. Серия Химия. Биология. Экология. – 2013. – Т. 13., №. 3. – С. 8-11.

УДК 661.862.22

**ВЛИЯНИЕ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ МОДИФИКАЦИИ АЛЮМООКСИДНЫХ НОСИТЕЛЕЙ
НА ФОРМИРОВАНИЕ АКТИВНОГО КОМПОНЕНТА NiMo-СОДЕРЖАЩИХ
КАТАЛИТИЧЕСКИХ СИСТЕМ**

У.А. Фролова¹, А.С. Акимов²

Научный руководитель: к.х.н. А.С. Акимов^{1,2}

¹Национальный исследовательский Томский государственный университет,

Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, 634050

²Институт химии нефти СО РАН

Россия, г. Томск, пр. Академический, 4, 634055

E-mail: frolovaulya228@gmail.com

**EFFECT OF CRYSTALLINE MODIFICATION OF ALUMINA SUPPORTS
ON THE FORMATION OF THE ACTIVE COMPONENT OF NiMo-CONTAINING
CATALYTIC SYSTEMS**

U.A. Frolova¹, A.S. Akimov²

Scientific Supervisor: PhD., A.S. Akimov^{1,2}

¹Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin str., 36, 634050

²Institute of petroleum chemistry SB RAS, Russia, Tomsk, Akademicheskoy Avenue, 4, 634055

E-mail: frolovaulya228@gmail.com

Abstract. *In this work, NiMo-containing catalytic systems were synthesized. Aluminum oxides of various crystalline modifications (γ -, δ - Al_2O_3) were used as carriers. The obtained catalytic systems were investigated by a complex of physicochemical research methods.*

Введение. Оксидам алюминия посвящено огромное количество научных исследований в области катализа и адсорбции, поскольку они обладают оптимальными текстурными характеристиками и уникальными кислотно-основными свойствами, которые позволяют использовать их в различных приложениях (например, в качестве сорбентов, катализаторов и носителей для активного компонента катализаторов). У оксида алюминия есть ряд модификаций, отличающихся между собой структурой кристаллической решетки, стабильностью и физико-химическими свойствами поверхности. Термодинамически устойчивая форма корунд (α - Al_2O_3) как правило, характеризуется низкой удельной поверхностью и поэтому практически не применяется в области катализа. Чаще всего в научной практике применяют так называемые «метастабильные» формы оксида алюминия (к которым относятся γ -, δ -, η -, θ -, χ -, κ - Al_2O_3). В промышленности преимущественно используется γ - Al_2O_3 [1, 2]. Это связано с наличием у вышеуказанной формы ряда следующих свойств: низкая стоимость, термическая стабильность, инертность (например, к побочным реакциям протекающих в гидрогенизационных процессах), формуемость (то есть возможность получения носителя с определенной заданной формы и размера).

Введение новых требований к качеству моторных топлив увеличивает актуальность разработки новых конкурентоспособных отечественных катализаторов гидроочистки нефтяных фракций. Одним из

факторов, влияющих на исчерпывающее удаление серосодержащих компонентов, является наличие в сырье азотсодержащих и ароматических соединений. До недавнего времени интерес исследователей к реакциям гидродеазотирования был небольшим, так как содержание азотсодержащих соединений в природных нефтях относительно невелико. Однако ситуация постепенно начала изменяться в связи вовлечением в переработку тяжелых (сверхтяжелых) нефтей и низкокачественных вторичных фракций, где содержание азотсодержащих соединений значительно возрастает. В литературных источниках [3, 4] встречаются несистематические фрагментарные сведения о высокой активности в реакциях гидродеазотирования и гидродесульфирования Ni(Co)Mo-содержащих каталитических системах, нанесенных на δ -Al₂O₃. В этой связи весьма актуальным видится синтез и исследование свойств NiMo-содержащих каталитических систем, нанесенных на оксид алюминия различной кристаллической модификации.

Экспериментальная часть. Для синтеза каталитических систем использовали следующие коммерческие реактивы без дополнительных операций по очистке: гексаакванитрат никеля Ni(NO₃)₂*6H₂O, дисульфид молибдена MoS₂ марки «Molysulfide», псевдобемит AlOОН от ООО «Ишимбайский специализированный химический завод катализаторов», алюмонитридная композиция Al/AlN от ООО «Передовые порошковые технологии». В качестве молибден-содержащего соединения в составе активного компонента использовали полиоксометаллатное соединение – молибденовую синь. Синь получали с использованием оригинальной методики, подробно описанной в работе [5]. Для приготовления носителей псевдобемит прокаливали при температурах 550 и 900 °С в среде воздуха при продолжительности 4 часа. Каталитические системы готовили с привлечением традиционного метода пропитки по влагоемкости носителя. После стадии пропитки, полученные образцы были высушены и прокалены в муфельной печи (от 25 до 400 °С).

Изменение активных компонентов на всех стадиях синтеза каталитических систем будет контролироваться с привлечением следующих физико-химических методов исследования: спектроскопия видимой области, УФ-спектроскопия, ИК-спектроскопия, рентгенофазовый анализ, рентгеноструктурный анализ, сканирующая электронная микроскопия, микроэлементный анализ поверхности.

Результаты. Рентгеновские дифрактограммы носителя (δ -Al₂O₃) и каталитической системы на его основе (NiMo/ δ -Al₂O₃) приведены на рис.1. В обоих образцах фиксируются ряд рефлексов от 30 до 70°. Рефлексы, проявляющиеся в области углов $2\Theta \approx 32,92; 37,44; 45,70; 46,81; 69,17^\circ$ и соответствующие им плоскости с индексами (220), (311), (400), (0012), (440) указывают на наличие в образцах оксида алюминия высокотемпературной кристаллической модификации – δ -Al₂O₃ (PDF #56-1186). Стоит отметить, весьма схожий профиль дифрактограмм, в которых фиксируется практически одинаковый набор рефлексов. Отсутствие рефлексов, от NiMo-содержащих соединений, которые входят в состав активного компонента каталитической системы вероятно связано с их низким содержанием и высокой дисперсностью.

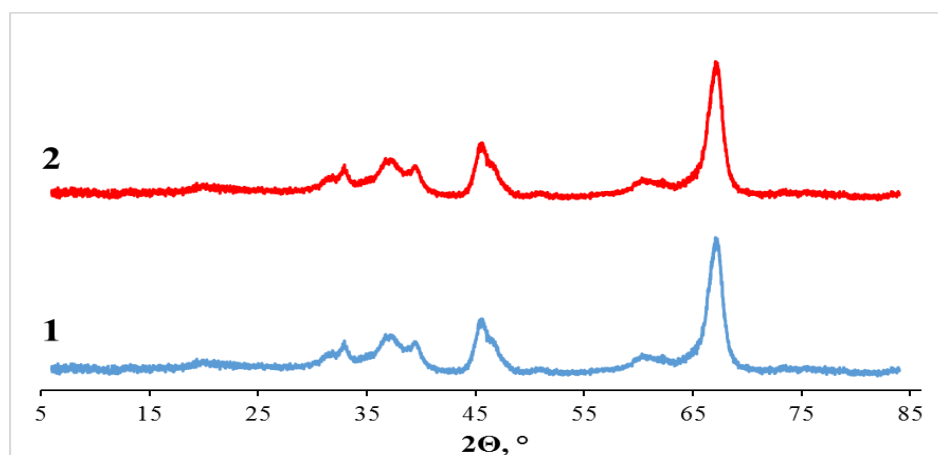


Рис. 1. Рентгеновская диффрактограмма образцов: 1) δ - Al_2O_3 , 2) NiMo/δ - Al_2O_3

Заключение. В результате проведенных исследований были синтезированы NiMo-содержащие каталитические системы на основе оксида алюминия в высокотемпературной кристаллической модификации – δ - Al_2O_3 . Полученные системы, были охарактеризованы комплексом физико-химических методов исследования.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИХН СО РАН, финансируемого Министерством науки и высшего образования Российской Федерации.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Klimov O.V., Leonova K.A., Koryakina G.I., Gerasimov E.Yu., Prosvirin I.P., Cherepanova S.V., Budukva S.V., Pereyma V.Yu., Dik P.P., Parakhin O.A., Noskov A.S. Supported on alumina Co-Mo hydrotreating catalysts: Dependence of catalytic and strength characteristics on the initial AlOOH particle morphology // *Catalysis Today*. – 2014. – V. 220-222. – P. 66–77.
2. Nazimov D., Klimov O., Trukhan S., Cherepanova S., Prosvirin I., Noskov A. The effect of transition alumina (γ -, η -, χ - Al_2O_3) on the activity and stability of chromia/alumina catalysts. Part I: Model catalysts and aging conditions // *Energy Technology* – 2018. – T. 7., № 4 – P.1800735.
3. Wang X., Zhao Z., Zheng P., Chen Z., Duan A., Xu C., Jiao J., Zhang H., Cao Z., Ge B. Synthesis of NiMo catalysts supported on mesoporous Al_2O_3 with different crystal forms and superior catalytic performance for the hydrodesulfurization of dibenzothiophene and 4,6-dimethyldibenzothiophene // *Journal of Catalysis*. – 2016. – V. 344. – P. 680–691.
4. Wang X., Fan J., Zhao Z., Chen Z., Zheng P., Li J., Li Y., Han L., Duan A., Xu C. Hydro-upgrading Performance of Fluid Catalytic Cracking Diesel over Different Crystal Forms of Alumina-Supported CoMo Catalysts // *Energy & Fuels*. – 2017. – V. 31. – P.7456–7463.
5. Akimov A.S., Sviridenko N.N., Morozov M.A., Petrenko T.V., Zhuravkov S.P., Kazantsev S.O., Panin S.V. Processing of heavy residual feedstock on Mo/ Al_2O_3 -catalytic systems obtained using polyoxomolybdate compounds // *IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering*. – 2019. – V. 597. – P. 012015.

УДК 620.193.4

КОРРОЗИОННАЯ СТОЙКОСТЬ ТИТАНОВОГО СПЛАВА, ФОРМИРУЮЩЕГОСЯ ПРИ ЭЛЕКТРОННО-ЛУЧЕВОМ СПЛАВЛЕНИИ ПРОВОЛОКИ VT6СВЦзэли Хань, Г.В. Лямина, Шуай Ли

Научный руководитель: профессор, д.т.н. В.А. Клименов

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050

E-mail: hanzelizy@gmail.com**CORROSION RESISTANCE OF A TITANIUM ALLOY PROCESSED BY ELECTRON BEAM FUSION OF VT6SV WIRE**Zeli Han, G.V. Lyamina, Shuai Li

Scientific Supervisor: Prof., Dr. V.A. Klimenov

Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050

E-mail: hanzelizy@gmail.com

***Abstract.** In the present study, the corrosion resistance of VT6sv obtained on an electron-beam additive manufacturing facility were studied. It is shown that the corrosion potentials and currents are comparable with the parameters obtained by other authors.*

Введение. Биомедицинские материалы изготавливаются из природных или искусственных материалов и часто используются в качестве имплантатов в организме человека для замены утраченных или больных биологических структур в организме человека [1]. С ростом проблем старения населения пожилые люди могут страдать от таких заболеваний, как, например, артрит, поэтому потребность в искусственных имплантатах для замены дисфункциональных твердых тканей значительно возрастает [2]. В связи с этим, в последние десятилетия все большее внимание уделяется биомедицинским материалам. В зависимости от конкретного применения они могут использоваться в различных частях тела человека. Использование биомедицинских искусственных имплантатов, вживляемых хирургическим путем для восстановления функции пораженных болезнью твердых тканей, является оптимальным решением для пациентов. Срок службы имплантата должен быть как можно дольше, чтобы уменьшить количество замен имплантатов. Так как среда организма является сильным электролитом [3], одной из ключевых характеристик имплантов является коррозионная устойчивость. Титановые сплавы обладают хорошей коррозионной стойкостью в большинстве сред, хорошей биосовместимостью, высокой прочностью, низким модулем упругости и меньшим удельным весом, чем нержавеющая сталь [1, 4, 5].

Целью данной работы является оценка коррозионной стойкости образцов титанового сплава VT6св, полученных по технологии 3D -печати, в биологическом растворе.

Экспериментальная часть. Образцы получены на лабораторной установке электронно-лучевого аддитивного производства, разработанной в ИФПМ СО РАН. Процесс формирования образца из сплава VT6св в виде проволоки диаметром 1,6 мм происходил в вакууме при давлении 10^{-3} – 10^{-2} Па [6]. Химический состав исследуемых сплавов VT6св представлен в таблице 1.

Таблица 1

Химический состав титановых сплавов

Материал	Ti	Al	V	Si	Fe	O	H	N	C	Сумма прочих примесей
BT6св*	Основа	3,5-4,5	2,5-3,5	≤0,10	≤0,15	≤0,12	≤0,003	≤0,04	≤0,50	0,30

* ГОСТ 27265-87

Коррозионные диаграммы получали на потенциостате CorrTest CS310 с трехэлектродной ячейкой. В качестве электролита использовали раствор Рингера. В качестве рабочего электрода использовали образца из сплава BT6св в виде пластин ($S = 2.5 \text{ см}^2$); в качестве вспомогательного электрода и электрода сравнения – насыщенные хлоридсеребряные электроды. Регистрацию поляризационных кривых проводили от -0,8 до 0,8 В, скорость развертки потенциала 10 мВ/с.

Результаты. Внешний вид образцов размером $110 \times 8 \times 60 \text{ мм}^3$ после печати представлен на рис. 1. После фрезерование они имеют шероховатость поверхности Ra примерно 3,2 мкм. Для дальнейших испытаний полировку и шлифовку образцов не применяли.



Рис. 1. Внешний вид образцов после печати

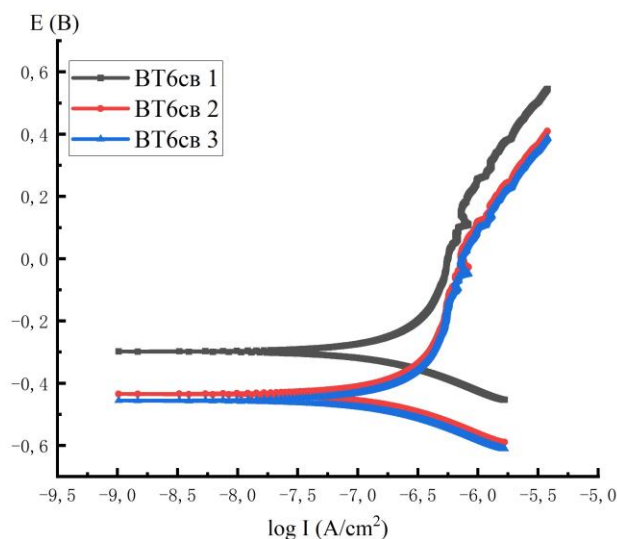


Рис. 2. Коррозионные диаграммы BT6св в растворе Рингера

На рис. 2 представлены вольтамперные кривые сплава, полученные для трех образцов. Видно, по значениям потенциалов, что между ними наблюдается разброс порядка 0,1 В. Это вполне допустимое значение для поверхностей без предварительной обработки. При этом тафелевский наклон для катодного процесса, отвечающего разрядке электролита, мало меняется для параллельных измерений и составляет 246, 259 и 230 мВ, соответственно.

Основные параметры коррозии, рассчитанные из коррозионных диаграмм, представлены в таблице 2.

Видно, что сплав демонстрирует малые токи коррозии в биологической среде. Однако для корректной оценки полученных материалов представляло интерес сравнить наши данные с результатами, полученными другими авторами. К тому же известно, что при замене традиционных технологий на 3D-печать коррозионная устойчивость материалов снижается. Для сравнения мы использовали данные для сплавов близких по химическому составу.

Таблица 2

Параметры коррозии ВТ6св в растворе Рингера и Ti6Al4V в растворе Хенкса

Образец	$I_{кор}$, мкА/см ²	$I_{кор ср}$, мкА/см ²	Скорость коррозии, мм/а	Средняя скорость коррозии, мм/а	$-E_{кор}$, мВ	$-E_{кор ср}$, мВ
ВТ6св 1	0,408	0,375±0,029	0,0084	0,00773±0,00058	298	369±67
ВТ6св 2	0,357		0,0074		377	
ВТ6св 3	0,360		0,0074		431	
Ti6Al4V [5]	-	0,434	0,0037	-	379	-
Ti6Al4V [7]	-	0,16	-	0,0013	-	-

Авторы работы [5] изучали сплав Ti6Al4V, полученный электронно-лучевой плавкой порошков, в солевом растворе Хенкса. Данный материал имеет немного большее значение тока коррозии и соизмеримы значения потенциалов коррозии. В работе [7] авторы получили значения токов коррозии ниже в два раза, хотя эти величины соизмеримы. Однако стоит отметить, что в нашем случае мы не применяли шлифовку и полировку поверхности, которая закономерно приводит к увеличению коррозионной устойчивости.

Заключение. В данной работе были изучены коррозионные свойства ВТ6св, полученные на установке электронно-лучевого аддитивного производства. Показано, что потенциалы и токи коррозии соизмеримы с параметрами, полученными другими авторами. Таким образом наши материалы имеют большие перспективы для дальнейшей разработки и применения.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Abdel-Hady Gepreel M, Niinomi M. Biocompatibility of Ti-alloys for long-term implantation // Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials – 2013. – V. 20 – P. 407-415.
2. Navarro M, Michiardi A, Castaño O and Planell J.A Biomaterials in orthopaedics // Journal of the Royal Society Interface. – 2008. – P. 51137-1158.
3. Матчин А.А., Клевцов Г.В., Валиев Р.З., Семенова И.П., Клевцова Н.А., Кашапов М.Р. Классен Н.А., Михайлова. И.А. Наноструктурированные титановые материалы для стоматологии и челюстно-лицевой хирургии // Оренбургский медицинский вестник. – 2013. – Т. 1., №3. – С.29-32.
4. Zhang L., Chen L. A Review on Biomedical Titanium Alloys: Recent Progress and Prospect // Advanced Engineering Materials. – 2019. – Vol. 21, No.4. – P. 1801215.
5. Almanza E., Pérez M.J., Rodríguez N.A., Murr L.E. Corrosion resistance of Ti-6Al-4V and ASTM F75 alloys processed by electron beam melting // Journal of Materials Research and Technology. – 2017. – Vol. 6., No.3. – P. 251-257.
6. Клименов В.А., Колубаев У.А., Клопотов А.А., Чумаевский А.В., Рубцов В.В., Хань Ц., Батранин А.А., Стрелкова И.Л., Химич М.А., Никонов С.Ю. Применение методов физико-механических исследований и методов неразрушающего контроля при разработке аддитивных технологий с использованием титановых сплавов // Физическая мезомеханика материалов. Физические принципы формирования многоуровневой структуры и механизмы нелинейного поведения: Тез. докл. Междунар. конф. – Томск, 2022. – С. 430-431.
7. Choubey A., Basu B., Balasubramaniam R. Electrochemical behavior of intermetallic Ti3Al-based alloys in simulated human body fluid environment // Intermetallics. – 2004. – Vol. 12., No.6. – P. 679-682.

УДК 581:53

**ОБРАБОТКА СЕМЯН ПШЕНИЦЫ СОРТА «НАВРУЗ» ПЛАЗМОЙ БАРЬЕРНОГО РАЗРЯДА
ПРИ АТМОСФЕРНОМ ДАВЛЕНИИ**

А.Т. Ходжаев¹, М.И. Солихова¹, К.П. Савкин²

Научный руководитель: доцент, д.ф.м.н., И.А. Курзина

¹Национальный Исследовательский Томский государственный университет,

Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, 634050

²Институт сильноточной электроники СО РАН,

Россия, г. Томск, пр. Академический, 2/3, 634055

E-mail: abdullo1997asa@gmail.com

**TREATMENT OF «NAVRUZ» WHEAT SEEDS WITH BARRIER DISCHARGE PLASMA
AT ATMOSPHERIC PRESSURE**

A.T. Khodzhaev¹, M.I. Solikhova¹, K.P. Savkin²

Scientific Supervisor: Ass. Prof., Dr., I.A. Kurzina

¹Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin Ave, 36, 634050

²Institute of High Current Electronics SB of the RAS, Russia, Tomsk, Academicheskyy ave, 2/3, 634055

E-mail: abdullo1997asa@gmail.com

***Abstract.** Currently, to improve the growth and development of agricultural plants, different physical methods of influencing factors on seeds before sowing are widely used. The work shows that pre-sowing treatment of seeds with thermal neutrons improved the realization of genetic information and contributes to the enhancement of physical and biochemical processes. At the initial stages of seed germination in the results of the study it was found that the irradiation of wheat seeds by neutrons primarily affects the germination energy and complete germination. In this regard, we investigated the effect of barrier discharge at atmospheric pressure in three variants. Experiments showed that the barrier discharge will give a positive effect leading to changes in physical and morphological properties of wheat of its functional group NH, as well as growth processes plant development is closely related to the activity and amount of the key enzyme of photosynthesis CO₂.*

Введение. Существует ряд научных исследований, свидетельствующих о том, что внешние факторы при определенных дозах и условиях воздействия могут существенно изменять структуру клеток растения и приводить к коренной перестройке растения. Также экспериментальными исследованиями доказано, что при воздействии ионизирующей радиации могут быть изменены многие наследственные признаки и свойства растений (энергия прорастания, всхожесть, длина корней, длина роста, скороспелость, урожайность, устойчивость к болезням, морозоустойчивость и др. [1]. Показано, что семена злаков на обработку отвечают по-разному что связано, вероятно, со степенью выносливости к окислительному стрессу [2]. По литературным данным, с использованием различных методов, в том числе обработки плазмой показано, что барьерный разряд положительно стимулирует ростовые процессы растений и приводит к повышению продуктивности [3].

При воздействии барьерного разряда выявили, что при атмосферном давлении барьерный разряд влияет на физические и морфологические характеристики пшеницы сорта «Навруз», а именно, на длину проростка, развитие и формирование корней влияла с небольшими изменениями. Обработка семян была проведена в Институте сильноточной электроники СО РАН в лаборатории Плазменных источников. Эксперименты по изучению морфологии проведены в Сибирском научно-исследовательском институте сельского хозяйства и торфа - филиал СФНЦА РАН. Было выявлено, что чувствительность растений к физическим факторам зависит от дозы и времени обработки, способных привести к увеличению и изменению их морфологических характеристик.

Экспериментальная часть. Был применен источник плазмы на основе барьерного разряда при атмосферном давлении. Основу источника составила стеклянная кювета объемом 10 мл, стенки которой являлись диэлектрическим барьером, разделяющим электроды разрядной системы.

Частота следования импульсов составляла 71 кГц. Длительность импульсов тока составляла приблизительно 1 мкс, при амплитуде приблизительно 12 мА, и при амплитуде напряжения приблизительно 290 В. Таким образом, можно оценить среднюю мощность, вкладываемую в разряд, за период импульса: $2 \times 950 \text{ В} \times 0.012 \text{ А} \times 1 \cdot 10^{-6} \text{ с} \times 71 \cdot 10^3 \text{ Гц} \approx 1.6 \text{ Вт}$.

Таблица 1

Параметры плазменной обработки семян пшеницы

Номер режима	Частота импульсов, кГц	Длительность импульса тока, мкс	Амплитуда напряжения, В	Амплитуда тока, мА	Время экспозиции, с	Средняя энергия, вложенная в разряд, Дж
1	71	1	950	12	60	97
2	71	1	950	12	120	194
3	20	7	950	13	60	368

Коаксиальная система электродов образована многоострийным центральным электродом, погруженным в полость кюветы, и цилиндрическим электродом, охватывающим внешнюю поверхность кюветы (рис. 1).

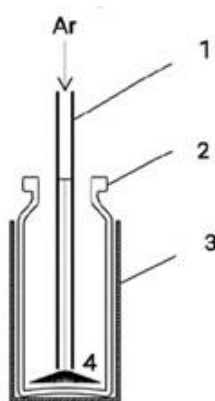


Рис. 1. Разрядная система источника плазмы на основе барьерного разряда при атмосферном давлении:
1 – трубка подачи газа; 2 – стеклянная кювета; 3 – внешний электрод; 4 – внутренний многоострийный электрод

По результатам эксперимента выявлены оптимальные условия обработки. При плазменной обработке семян пшеницы образцы загружались в кювету. Применялись три режима обработки, параметры которых приведены в таблице 1.

Проращивание проводилось по ГОСТ 12038-84 «Семена сельскохозяйственных культур» в чашках Петри семена раскладывали на двух-трех слоях с увлажненной фильтрованной бумаги семена помещали в чашки Петри по 25 штук в трех повторностях, с разным интервалом времени, в течение 24 ч, 48 ч, 72 ч и 168 ч необходимым временем остывания плазмы с ежедневно семена смачивали дистиллированной водой. Чашки Петри поставили в термостат марка ТСО-1/80 СПУ. Проращивание семян были при переменных температурах по ГОСТу 12038-84, 20°C. Согласно ГОСТ, была определена энергия прорастания на 3 сутки и всхожесть на 7 сутки, также определили морфологические характеристики образцов длина и масса проростков, длина, и масса корней.

Результаты. Таким образом, было определено, что наилучшие показатели энергии прорастания на 168 часов для всех вариантов; 1-мин/А, 1-мин/В, 2 мин, контрольный вариант были одинаковы. На седьмые сутки была определена всхожесть из полученных результатов и выяснили, что лучшие результаты показал вариант, при котором, семена были обработаны в течение 1-минуты-В, с временем остывания плазмы образца в течение 48 часов. Длина проростка и длина корней подсчитана на седьмые сутки. Как видно из результатов лучшие показатели длины проростка и длины корней были замечены в обработанный вариант 2-минуты 24- часов. По прошествии семи суток наилучшее количество корней по сравнению с другими вариантами показали следующие семена обработанный вариант 1-мин/В, в течение 48-часов. Масса проростков и масса корней также были подсчитаны на седьмые сутки. По экспериментальным данным показано, что самый лучший эффект для обоих величин дала обработка в варианте 2-минуты через 24 часа.

Заключение. Таким образом, можно сделать вывод, что обработка семян пшеницы с помощью барьерного разряда при атмосферном давлении дала положительный эффект, который привел к положительной динамике развития семян пшеницы. Доказано, что обработка семян пшеницы с барьерного разряда при атмосферном давлении влияет на энергию прорастания, всхожесть, длина корней, длина роста пшеницы, в лабораторных условиях. Из полученных экспериментальных данных видно, что наилучший результат дали семена пшеницы, обработанные в течение 2 минут с закладкой опыта через 24 часа.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ходжаев Т.А., Муллоев Н. Влияния предпосевного нейтронного облучения на энергию прорастания и всхожесть семян технических культур в полевых условиях. // Вестник ТНУ. –2019. – №.1/1 (126). – С. 158-162.
2. Лазукин А.В., Габельных О.И. Сердюков Ю.А., Побежимова Т.П., Нурминский В.Н., Корсукова А.В., Кривов С.А. Действие продуктов плазмы поверхностного барьерного разряда на прорастание злаков. – 2019. – Т. 45., Вып.2. – С. 18-21.
3. Минич А.С., Минич И.Б., Иваницкий А.Е., Кудряшов С.В., Очердько А.Н., Рябов А.Ю. Влияние предпосевной обработки семян микроэлементами и плазмой барьерного разряда на продуктивность *cucumis sativus*. – Томск: Издательский Дом ТГУ. – 2018. – С. 569-570.

УДК 54-116

АКТИВАЦИЯ ПОВЕРХНОСТИ КОМПОЗИТНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИЛАКТИДА И ГИДРОКСИАПАТИТА С ПРИМЕНЕНИЕМ ПЛАЗМЕННЫХ ТЕХНОЛОГИЙУ.В. Хомутова, О.А. Лапуть

Научный руководитель: доцент, д.ф.-м.н., И.А. Курзина

Национальный исследовательский Томский государственный университет,

Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, 634050

E-mail: ugoroshkinau@gmail.com**ACTIVATION OF THE SURFACE OF COMPOSITE MATERIALS BASED ON POLYLACTIC ACID AND HYDROXYAPATITE BY PLASMA TREATMENT**U.V. Khomutova, O.A. Laput

Scientific Supervisor: Assoc. Prof., Dr. I.A. Kurzina

Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin str., 36, 634050

E-mail: ugoroshkinau@gmail.com

Abstract. *The effect of low-temperature nitrogen plasma on the physicochemical properties of the surface of composite materials based on polylactic acid/hydroxyapatite at a mass ratio of components (60/40, 70/30, 80/20) has been studied. Elemental composition of the composites surface before and after plasma treatment has been researched by X-ray photoelectron spectroscopy. Phase composition of the composites were studied by X-ray phase analysis. The contact angle was measured by the sessile drop technique.*

Введение. Композитные материалы на основе полилактида (ПЛ) и гидроксиапатита (ГА) представляют большой интерес для регенеративной медицины в силу того, что полимеры на основе лактида способны разлагаться в живом организме без образования токсических соединений, а неорганическая составляющая – гидроксиапатит, является основной минеральной составляющей костной ткани человека [1]. Полимерные материалы отличаются низкой смачиваемостью, в то время как изделия, применяемые в медицине, должны обладать хорошо развитой, гидрофильной поверхностью для лучшей адгезии живых клеток. Известно, что данная проблема может быть решена путем изменения химического состава, что, соответственно, приведет к изменению показателя смачиваемости и биосовместимости материала. Популярными являются методы плазменного воздействия, способные изменять поверхностные свойства без учета объемных характеристик материала, улучшать смачиваемость и повышать шероховатость поверхности. Исходя из вышесказанного, целью данной работы является исследование влияния поверхностного модифицирования на физико-химические свойства поверхности композитов на основе полилактида и гидроксиапатита (ПЛ/ГА) с различным массовым соотношением (60/40, 70/30, 80/20).

Экспериментальная часть. Получение образцов композитного материала ПЛ/ГА проводилось по ранее предложенной схеме [2]. Обработка экспериментальных образцов осуществлялась с применением плазмогенератора «ПИНК» в потоке азота согласно представленным параметрам (табл.1). Элементный состав поверхности композитов до и после модифицирования исследован методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) с помощью РНIX-tool automated XPS microprobe. Дальнейший

анализ элементного состава был проведен с использованием программного обеспечения Casa XPS. Изучение фазового состава композитов осуществлялось с помощью рентгенофазового анализа (РФА). РФА был проведен на дифрактометре Shimadzu XRD 6000. Для оценки смачиваемости поверхности исходных образцов и образцов после поверхностной модификации проводили измерение краевых углов методом лежащей капли при контакте с двумя жидкостями: водой и глицерином. Последующий расчет поверхностной энергии проводили с использованием ПО DSA1 на приборе EasyDrop (KRUSS).

Таблица 1

Условия проведения модифицирования плазмой дугового разряда

Условия обработки	Режим 1	Режим 2
Рабочий газ	N ₂	
Разряд	Дуговой	
Давление в рабочей камере, Па	0,3	
Время обработки, мин	5	10
Ток разряда, А	5	5
Температура в камере, °С	30	46

Результаты. Согласно результатам РФЭ-спектроскопии наблюдается значительное снижение доли атомов углерода в элементном составе композитных материалов вследствие обработки плазмой азота. Установлено, что на поверхности образцов ПЛ/ГА 60/40, 70/30, 80/20 образуются не скомпенсированные атомы азота, максимальное значение доли атомов азота достигается для образца ПЛ/ГА 80/20, обработанного плазмой азота в течение 5 минут (12,74%). По данным РФЭС для всех композитов ПЛ/ГА значительно снижается доля атомов углерода в координациях -O-C=O и -C-O после плазменного воздействия в течение 5 и 10 минут. Вследствие обработки плазмой происходит образование пика с энергией связи равной ~286,4 эВ и соответствующий атому углерода в координации C-N. Максимальное значение доли связи C-N показано для образца ПЛ/ГА 60/40, обработанного плазмой в течение 5 минут – 5,52 ат. %. Образование связи C-N, вследствие плазменного воздействия, оказывает положительное воздействие на смачиваемость поверхности и биосовместимость материалов [3].

По данным РФА (табл. 2), в исходных образцах композита и после плазменной обработки присутствуют дифракционные линии, характерные как для поли-*l*-лактида и гидроксиапатита.

Таблица 2

Значения степени кристалличности полилактида и гидроксиапатита для образцов ПЛ/ГА 60/40, 70/30, 80/20 до и после поверхностного модифицирования

Образец	Степень кристалличности (χ_c)	
	поли- <i>l</i> -лактид	Ca ₁₀ (PO ₄) ₆ (OH) ₂
ПЛ/ГА 60/40 исходный	73	85
ПЛ/ГА 60/40 + плазма N ₂ 5 мин	85	78
ПЛ/ГА 60/40 + плазма N ₂ 10 мин	92	62
ПЛ/ГА 70/30 исходный	71	81
ПЛ/ГА 70/30 + плазма N ₂ 5 мин	90	70
ПЛ/ГА 70/30 + плазма N ₂ 10 мин	96	71
ПЛ/ГА 80/20 исходный	63	81
ПЛ/ГА 80/20 + плазма N ₂ 5 мин	97	62
ПЛ/ГА 80/20 + плазма N ₂ 10 мин	93	51

Появления новых рефлексов и смещения дифракционных линий не обнаружено, что свидетельствует о сохранении химического состава и кристаллографической идентичности компонентов до и после поверхностного модифицирования. Степень кристалличности образцов ПЛ/ГА после обработки низкотемпературной плазмой имеет тенденцию увеличиваться.

Плазменная обработка оказывает влияние на смачиваемость поверхности, которая зависит от поверхностной энергии материала (рис. 1). Согласно полученным результатам, поверхностная энергия композитов увеличивается. Максимальное значение общей поверхностной энергии (118 мН/м) наблюдается для образца ПЛ/ГА 80/20 при обработке плазмой с длительностью 5 мин. Краевой угол смачивания образцов после плазменной обработки в течение 5 минут имеет тенденцию уменьшаться из-за снижения атомной концентрации углерода для всех композитов. Максимальное снижение краевого угла наблюдается для образца ПЛ/ГА 80/20, обработанного плазмой в течение 5 мин, при контакте с глицерином (42,5 °).

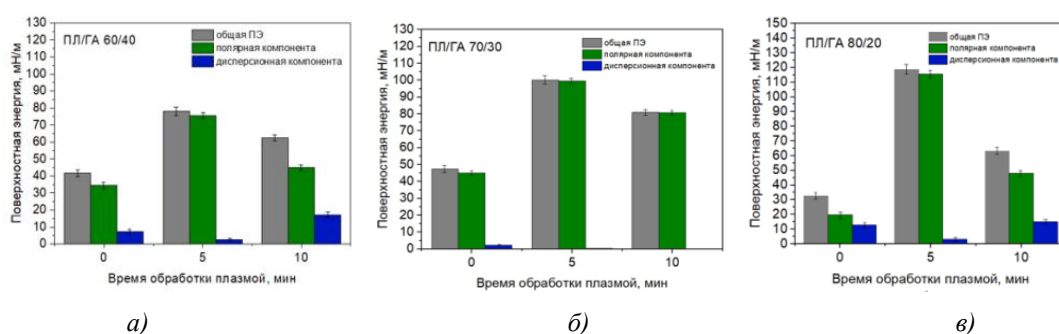


Рис. 1. Значения поверхностной энергии образцов композитов: а) ПЛ/ГА 60/40; б) ПЛ/ГА 70/30; в) ПЛ/ГА 80/20 до и после обработки плазмой дугового разряда в потоке азота

Заключение. Таким образом, изучено влияние поверхностного модифицирования плазмой дугового разряда в потоке азота в течение 5 и 10 минут на физико-химические свойства поверхности композитных материалов на основе ПЛ/ГА. Выявлено, что плазменное воздействие оказывает влияние на изменение химического состава поверхности композитов – происходит образование связи С-N, что способствует улучшению смачиваемости поверхности ПЛ/ГА. Значение общей поверхностной энергии достигает 118 мН/м для образца ПЛ/ГА 80/20. Установлено увеличение степени кристалличности исследуемых образцов после плазменного модифицирования.

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования (FSWM-2030-0037).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Лапуть О.А., Васенина И.В., Курзина И.А. Влияние имплантации ионов Ag^{2+} и C^+ на поверхностные физико-химические свойства полилактида, гидроксиапатита и композиционных материалов на их основе // Физика и химия обработки материалов. – 2019. – № 2. – С. 5-13.
2. Laput O.A., Vasenina I.V., Botvin V.V. Surface modification of polylactic acid by ion, electron beams and low-temperature plasma: a review// Journal of Materials Science – 2022. –Vol. 57. – P. 2335–2361.
3. Zhao G., Gao J., Gao Q., Chen Y. Surface Modification of Biodegradable Poly (D,L-lactic acid) by Nitrogen and Nitrogen/Hydrogen Plasma for Improving Surface Hydrophilicity // Plasma Science and Technology. – 2011. – Vol. 13. – P. 230-234.

УДК 621.762.5:669.713.022.041

СПЕКАНИЕ ПОРОШКОВ ОКСИНИТРИДА АЛЮМИНИЯ

Фули Хуан, В.Д. Пайгин

Научный руководитель: профессор, д.т.н., О. Л. Хасанов.

Национальный исследовательский Томский политехнический университет

Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050

E-mail: fuli1@tpu.ru

SINTERING OF ALUMINUM OXYNITRIDE POWDERS

Fuli Huang, V.D. Paygin

Scientific Supervisor: Prof., Dr., O.L. Khasanov

Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050

E-mail: fuli1@tpu.ru

Abstract. *In this study, we analyzed and compared the behavior of three different commercial AlON powders when sintered in the same spark plasma sintering mode.*

Введение. Поликристаллический оксинитрид алюминия (AlON) является перспективным оптическим материалом. Он обладает относительно низким удельным весом ($3,68 \text{ г/см}^3$), комплексом хороших оптических и физико-механических свойств, хорошей термической, химической и коррозионной стойкостью. Для изготовления прозрачной керамики на из AlON используют различные методы: реакционное спекание [1], свободное спекание [2], горячее прессование [3], микроволновое спекание [4], электроимпульсное плазменное спекание (ЭИПС) [5]. Наиболее перспективным и активно развивающимся методом производства оптически прозрачных керамических материалов является метод ЭИПС. Оно обеспечивает сохранение исходного фазового состава, структуры и чистоты материала в процессе компактирования. Продолжительность спекания этим методом составляет десятки минут, в результате чего рост зёрен минимален, а их размеры наследуют размеры частиц спекаемых порошков. В процессе ЭИПС происходит равномерное распределение плотности в объеме спекаемой керамики относительно традиционных методов изготовления, формируются совершенные межзеренные границы.

В настоящей работе проведено исследование процесса электроимпульсного плазменного спекания порошков оксинитрида алюминия с различной стехиометрии.

Экспериментальная часть. Для изготовления образцов были использованы лабораторные порошки оксинитрида алюминия AlON, синтезированные в ИМЕТ РАН:

- Реактор I ([N] 11,4 масс. %, [O] 32,4 масс. %, средние размеры частиц 156 нм).
- Реактор II ([N] 7,6 масс. %, [O] 37,5 масс. %, средние размеры частиц 161 нм).
- Фильтр ([N] 9,4 масс. %, [O] 34,9 масс. %, средние размеры частиц 158 нм).

Электроимпульсное плазменное спекание порошков проводили на установке SPS-515S (Syntex Inc., Япония) в вакууме при температуре $1850 \text{ }^\circ\text{C}$ под давлением 40 МПа. Продолжительность изотермической выдержки составляла 10 минут. Изменение линейных размеров образцов в процессе

ЭИПС регистрировали встроенными средствами технологического оборудования. В результате спекания были получены образцы цилиндрической формы диаметром 14 мм и толщиной ~ 1,5 мм.

Плотность определяли геометрическим методом.

Результаты. На рисунке 1 представлена зависимость относительной плотности исследуемых порошков AION от температуры спекания в процессе ЭИПС. Интенсивное уплотнение материала наблюдается в диапазоне температур 700-1850 °С.

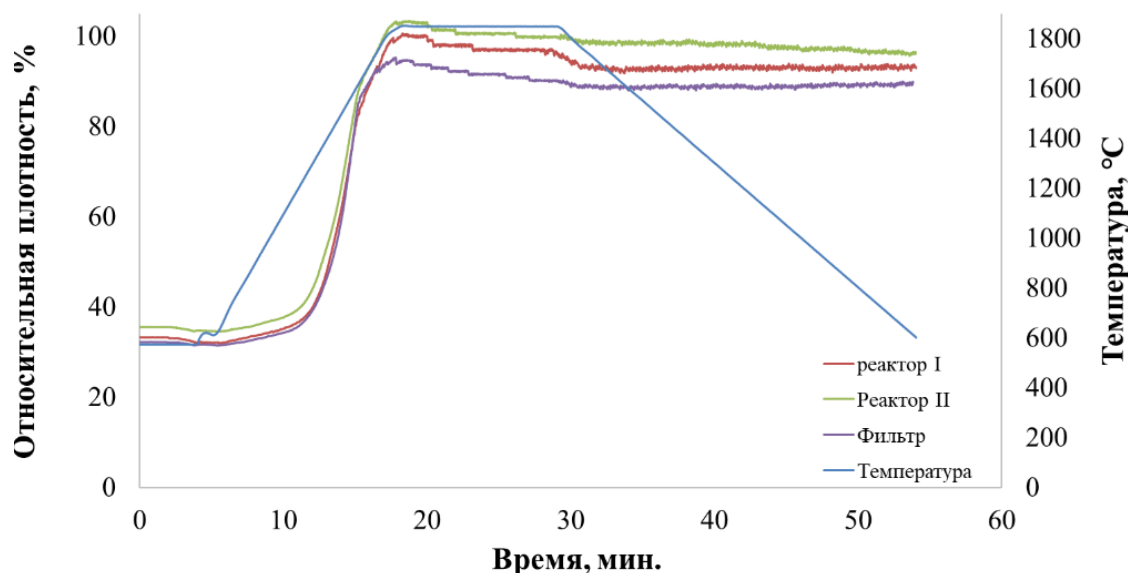


Рис 1. Зависимость относительной плотности от температуры и длительности электроимпульсного плазменного спекания

В таблице 1 представлены диапазон температур интенсивного уплотнения и значения относительной плотности полученных образцов.

Таблица 1

Характерные температуры интенсивного уплотнения и относительная плотности

Порошок	Температура начала интенсивного уплотнения, °C	Температура окончания интенсивного уплотнения, °C	Относительная плотность, %
Реактор I	~700	~	
Реактор II	~700	0	
Фильтр	~700	50	

Наибольшее уплотнение демонстрирует порошок Реактор II. Его плотность составила 96,6 %.

Закключение. В результате работы методом электроимпульсного плазменного спекания изготовлены образцы керамики из оксинитрида алюминия с плотностью до 96,6 %. Наибольшее уплотнение демонстрирует образец Реактор II.

Работа выполнена при частичной поддержке Госзадания «Наука» номер 075-03-2023-105 на оборудовании ЦКП НОИЦ «НМНТ» ТПУ, поддержанного проектом Минобрнауки России № 075-15-2021-710.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. McCauley J.W., Corbin N.D. Phase relations and reaction sintering of transparent cubic aluminum oxynitride spinel (ALON) // Journal of the American Ceramic Society. – 1979. – Vol. 62 (9-10). – P.476-479.
2. Zhang N., Liang B., Wang X. Y., et al. The pressureless sintering and mechanical properties of AION ceramic // Materials Science and Engineering: A. – 2011. – Vol. 528 (19-20). – P. 6259-6262.
3. Sun W.Z, Chen Y.H. Sintering Behavior and Properties of γ -AION Transparent Ceramics Prepared by Hot Press Sintering // Journal of Materials Science & Engineering. – 2015. – Vol. 33 (6). – P. 918-922.
4. Cheng J, Agrawal D, Zhang Y, et al. Microwave reactive sintering to fully transparent aluminum oxynitride (ALON) ceramics // Journal of materials science letters. – 2001. – Vol. 20 (1). – P. 77-79.
5. Frage N., Cohen S., Meir S., et al. Spark plasma sintering (SPS) of transparent magnesium-aluminate spinel // Journal of Materials Science. – 2007. – Vol. 42. – P. 3273-3275.

УДК 538.9

**ПЕРЕСТРАИВАЕМЫЙ ПО ЦВЕТУ (Ba,Ca)ScO₂F: Eu²⁺, Bi³⁺, K⁺ ПЕРОВСКИТНЫЙ
ЛЮМИНОФОР ДЛЯ ЗАЩИТЫ ОТ ПОДДЕЛОК**М.Ш. Цай

Научный руководитель: доцент, к.ф.-м.н. Д.Т. Валиев

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050

E-mail: rubinfo@tpu.ru**COLOR TUNABLE (Ba,Ca)ScO₂F: Eu²⁺, Bi³⁺, K⁺ PEROVSKITE PHOSPHOR FOR
ANTI-COUNTERFEITING APPLICATIONS**M.S. Cai

Scientific Supervisor: Ass. Prof., Dr., D.T. Valiev

Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050

E-mail: rubinfo@tpu.ru

Abstract. *Fluorescent materials are widely used for anti-counterfeiting of information security and commodities. However, the increasing requirements for fluorescent anti-counterfeiting technology urgently require the development of novel fluorescent materials with multicolor fluorescence, single component, and excellent stability. Herein, a new color tunable Ba_{0.94}Ca_{0.06}ScO₂F: Eu²⁺, Bi³⁺, K⁺ perovskite phosphor with dependence of excitation wavelength for high-level anti-counterfeiting is reported. The fluorescence spectra of Ba_{0.94}Ca_{0.06}ScO₂F: Eu²⁺, Bi³⁺, K⁺ perovskite show the tunable emission band with the peak between 479 and 509 nm. It is worth noting that the peak intensity ratio at 479 and 509 nm changes with the dependence of the excitation wavelength.*

Введение. Борьба с контрафакцией стала серьезной глобальной проблемой не только в коммерческой области, но и в повседневной жизни. Поддельные защитные документы, такие как денежные банкноты, паспорта, дипломы, сертификаты и этикетки продуктов встречаются достаточно часто [1]. Пресечение контрафакции вызвали быстрое развитие технологии борьбы с контрафакцией, которые расширились от оригинальных водяных знаков до голограмм, гильош, изменяющих цвет чернил, люминесцентных материалов и др. [2] Эти подходы широко используются для обеспечения безопасности различной продукции. Особый интерес представляют люминесцентные порошковые материалы в связи с возможностью направленного «дизайна» светоизлучающих сред [3]. Кроме того, люминесценция в видимом диапазоне не только обладает ярким цветом для визуального считывания, но также обладает характерным спектром, интенсивностью и временем затухания, что позволяет осуществлять способы расширенной защиты, обеспечивая высокий уровень безопасности.

В данной работе синтезирован перовскитный люминофор состава (Ba,Ca)ScO₂F: Eu²⁺, Bi³⁺, K⁺ с перестраиваемым по длинам волн излучением. Исследованы структурные, морфологические и люминесцентные свойства демонстрирующие перспективность применения (Ba,Ca)ScO₂F: Eu²⁺, Bi³⁺, K⁺ перовскитного люминофора в качестве светоизлучающего материала для защиты от подделок.

Экспериментальная часть. $\text{Ba}_{0.94-x-2y}\text{Ca}_{0.06}\text{ScO}_2\text{F}: x\text{Eu}^{2+}, y\text{Bi}^{3+}, y\text{K}^+$ ($x = 0.01 - 0.03$; $y = 0 - 0.002$) перовскитные люминофоры были синтезированы методом высокотемпературной твердофазной реакции. Кристаллическая структура порошков люминофора была оценена с помощью рентгеновского дифрактометра (XRD, TD-3500, Dandong, China). Морфология и элементный состав образцов были исследованы с помощью сканирующего электронного микроскопа (SEM, FeHelios NanoLab 600i) и энергодисперсионного анализа (EDS, Oxford Instruments). Спектры фотолюминесценции (ФЛ) и спектры возбуждения ФЛ были измерены с помощью флуоресцентного спектрофлуориметра (F-7000, Hitachi, Japan).

Результаты. На рис. 1 а – б показаны рентгенограммы исследуемых люминофоров состава $\text{Ba}_{0.92-2y}\text{Ca}_{0.06}\text{ScO}_2\text{F}: 0.02\text{Eu}^{2+}, y\text{Bi}^{3+}, y\text{K}^+$ ($y = 0, 0.0002, 0.0006, 0.001$ и 0.002). Из результатов видно, что все дифракционные пики хорошо согласуются с фазой BaScO_2F (ICSD #150171). Дополнительных фаз в исследуемом люминофоре не обнаружено. На рисунке 1в представлена кристаллическая структура $\text{Ba}_{0.94}\text{Ca}_{0.06}\text{ScO}_2\text{F}: \text{Eu}^{2+}, \text{Bi}^{3+}, \text{K}^+$, которая показывает, что элементарная ячейка состоит из угловых соединений $[\text{Sc}(\text{O}/\text{F})_6]$ с катионом $\text{Ba}/\text{Ca}/\text{Eu}/\text{Bi}/\text{K}$, находящимся в октаэдрической полости с координацией кубооктаэдра $[\text{Ba}/\text{Ca}/\text{Eu}/\text{Bi}/\text{K}(\text{O}/\text{F})_{12}]$.

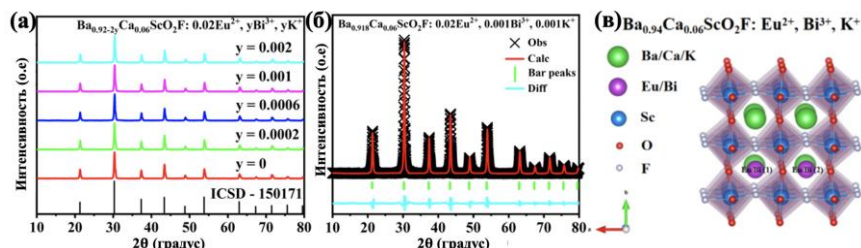


Рис. 1. Рентгеновские дифрактограммы $\text{Ba}_{0.92-2y}\text{Ca}_{0.06}\text{ScO}_2\text{F}: 0.02\text{Eu}^{2+}, y\text{Bi}^{3+}, y\text{K}^+$ ($y = 0, 0.0002, 0.0006, 0.001$ и 0.002) люминофора (а), (б). Кристаллическая структура $\text{Ba}_{0.94}\text{Ca}_{0.06}\text{ScO}_2\text{F}: \text{Eu}^{2+}, \text{Bi}^{3+}, \text{K}^+$, полученная уточнением Ритвельда (в)

Были измерены спектры возбуждения и ФЛ образцов $\text{Ba}_{0.92-2y}\text{Ca}_{0.06}\text{ScO}_2\text{F}: 0.02\text{Eu}^{2+}, y\text{Bi}^{3+}, y\text{K}^+$ ($y = 0, 0.0002, 0.0006, 0.001$, и 0.002), как показано на рис. 2 а – б.

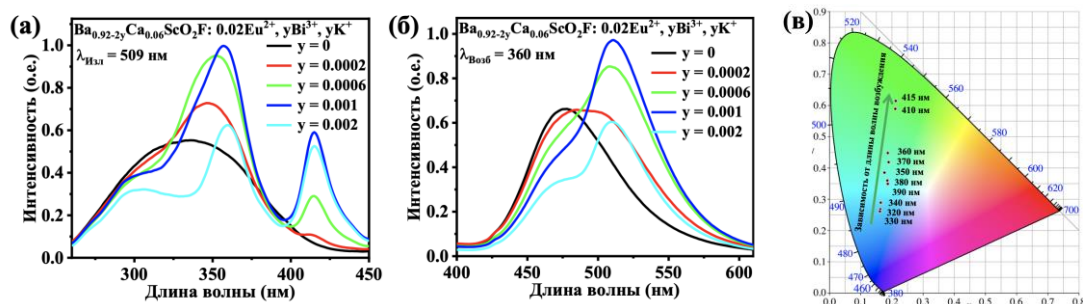


Рис. 2. (а) Спектры возбуждения и (б) спектры ФЛ образцов $\text{Ba}_{0.92-2y}\text{Ca}_{0.06}\text{ScO}_2\text{F}: 0.02\text{Eu}^{2+}, y\text{Bi}^{3+}, y\text{K}^+$ ($y = 0, 0.0002, 0.0006, 0.001$ и 0.002). Цветовой график МКО люминофоров $\text{Ba}_{0.918}\text{Ca}_{0.06}\text{ScO}_2\text{F}: 0.02\text{Eu}^{2+}, 0.001\text{Bi}^{3+}, 0.001\text{K}^+$ при различных длинах волн возбуждения (в)

Из рисунка 2а видно, что спектры возбуждения имеют три полосы в спектральном диапазоне от 260 до 450 нм с максимумами около 345, 360 и 415 нм. Слабая широкая полоса с пиком при 345 нм,

обусловлена переходами $4f^7 \rightarrow 4f^6 5d$ ионов Eu^{2+} , две высокоинтенсивные широкие полосы возбуждения с максимумами при 360 и 415 нм, принадлежащие спин-разрешенному переходу $^1S_0 \rightarrow ^3P_1$ ионов Bi (1) и Bi (2). Спектр ФЛ при возбуждении 360 нм демонстрирует яркое «голубовато-зеленое» излучение с максимумами при 479 и 509 нм, что возможно относится к разрешенному по спине $4f^6 5d \rightarrow 4f^7$ переходу в ионе Eu^{2+} и разрешенному по энергии $^3P_1 \rightarrow ^1S_0$ переходу в ионе Bi^{3+} (рис. 26).

В качестве демонстрации применимости синтезированных перовскитных люминофоров нами были изготовлены 3D-печатные канавки в виде снежинок заполненные перовскитным люминофором состава $\text{Ba}_{0.918}\text{Ca}_{0.06}\text{ScO}_2\text{F}: 0.02\text{Eu}^{2+}, 0.001\text{Bi}^{3+}, 0.001\text{K}^+$. При облучении дневным светом цвет снижинок с люминофором остается серым. Однако при облучении излучением с длиной волны 320 нм наблюдается голубое свечение люминофора, при 360 нм - голубовато-зеленое, при 415 нм полученный люминофор излучает зеленый цвет. Результат изменения цветовых характеристик люминофора показан на рисунке 3.

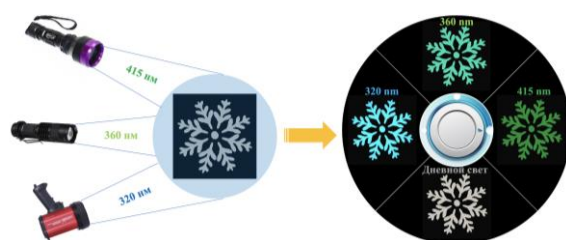


Рис. 3. Фотографии изменения цветовых характеристик люминофора состава $\text{Ba}_{0.918}\text{Ca}_{0.06}\text{ScO}_2\text{F}: 0.02\text{Eu}^{2+}, 0.001\text{Bi}^{3+}, 0.001\text{K}^+$, при облучении солнечном светом, при возбуждении 320, 360 и 415 нм, соответственно

Заключение. В данной работе высокотемпературным твердофазным методом была успешно синтезирована серия перовскитных люминофоров состава $(\text{Ba,Ca})\text{ScO}_2\text{F}: \text{Eu}^{2+}, \text{Bi}^{3+}, \text{K}^+$. Установлено, что относительная интенсивность двойного излучения, достигающего максимума при 479 и 509 нм, может регулироваться путем изменения концентрации активаторов ионов Bi^{3+} и Eu^{2+} . Более того, зависимость от длины волны возбуждения дает важную характеристику для защиты от подделок. Результаты показывают, что $(\text{Ba,Ca})\text{ScO}_2\text{F}: \text{Eu}^{2+}, \text{Bi}^{3+}, \text{K}^+$ перовскитный люминофор является перспективным люминесцентным материалом, который может быть использован для защиты от подделок.

Авторы выражают благодарность проф. Тао Хан за участие в работе и плодотворную дискуссию.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Rival, J.V., Mumoona, P., Vinoth, R., Mohan, A.M.V., Shibu, E.S. Light-emitting atomically precise nanocluster-based flexible QR codes for anticounterfeiting // ACS Applied Materials & Interfaces – 2021 – No. 13. – P. 10583-10593.
2. Han, S., Bae, H.J., Kim, J., Shin, S., Choi, S.E., Lee, S.H., Kwon, S., Park, W. Lithographically encoded polymer microtaggant using high-capacity and error-correctable QR code for anticounterfeiting of drugs // Advanced Materials – 2012 – No. 24, – P. 5924-5929.
3. Li, X., Xu, S. H., Liu, F., Qu, J.F., Shao, H.B., Wang, Z.Y., Cui, Y.P., Ban, D.Y., Wang, C.L. (2021). Bi and Sb codoped $\text{Cs}_2\text{Ag}_{0.1}\text{Na}_{0.9}\text{InCl}_6$ double perovskite with excitation-wavelength-dependent dual-emission for anticounterfeiting application // ACS Applied Materials & Interfaces. – 2021. – no. 13, – P. 31031-31037.

УДК 661.862'022:669.056.91

РАЗРАБОТКА МЕТОДА ОТДЕЛЕНИЯ ТОНКИХ ПЛЕНОК АНОДНОГО ОКСИДА

АЛЮМИНИЯ ОТ ПОДЛОЖКИ

Цзи Синьюй, Пань Мэнхуа, Цай Дини

Научный руководитель: к.х.н., доцент Г.А. Воронова

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050

E

-

M

E

Scientific Supervisor: PhD in Chemical sciences, Assoc. Prof. G.A. Voronova

Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050

K

i

Abstract. Fast electrochemical separation of anodic porous alumina (APA) film formed through anodized alumina substrates was achieved. Formed on aluminum surfaces by anodizing the substrate in a 0.3 M oxalic acid solution at 60 V. A reverse voltage is then applied. In the constant current (0.2A) mode, after 2.5 hours of reaction at 30°C, the film and the aluminum substrate appeared to be separated. This may be due to the formation of extremely small via holes at the bottom barrier oxide layer of the APA film, followed by the subsequent dissolution of aluminum from the substrate. APA through-porous membranes can be successfully prepared by subsequent immersion in 5% phosphoric acid solution.

L

Введение. Анодные пленки пористого оксида алюминия (АОА) могут быть сформированы путем электрохимического анодирования алюминиевых подложек в кислых растворах, таких как хромовая кислота, фосфорная кислота, серная кислота и др. Из-за сильной химической связи между анодированным алюминием и алюминием трудно механически отделить пленку от алюминиевой подложки. Поэтому было исследовано несколько химических подходов к разделению тонких пленок [1]. Самый простой метод разделения в лабораторных масштабах состоит в химическом растворении нижележащей алюминиевой подложки раствором хлорида меди по реакции:

a

c

i

Однако этот процесс включает в себя несколько химических стадий и имеет недостатки, например, загрязнение поверхности полученной мембраны АОА выделившейся медью (рис. 1).

В представленной работе мы используем метод подачи обратного напряжения или анодной поляризации. Если процесс получения АОА на аноде протекает в режиме постоянного тока (0,2 А) в 0,3 М растворе щавелевой кислоты, то процесс отделения мы проводили, меняя полярность электродов при 30 °С в течение 2,5 часов, чтобы отделить пленку от алюминиевой подложки.

4

4

3

8

7

0

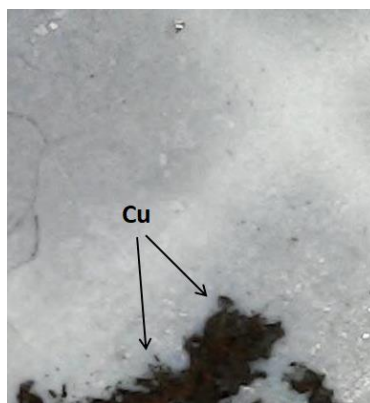


Рис.1. Загрязнение поверхности полученной мембраны АОА выделившейся медью (оптический микроскоп, увеличение x20)

В данной работе изучены электрохимические процессы, связанные с анодной поляризацией и последующим разделением тонких пленок АОА.

Экспериментальная часть. В качестве сырья использовалась фольга алюминия чистотой 99,99 % и толщиной 0,5 мм. Алюминиевую фольгу предварительно отжигали на воздухе при температуре 450–500°C в муфельной печи в течение 4 часов для снятия остаточных напряжений в конструкции металла. Затем образцы подвергали электрополировке в растворе H_3PO_4 (85 об.%) + CrO_3 (92 г/л) при постоянном напряжении 20 В при температуре 60 °С в течение 3 мин. После этого образец анодировали при 40°C и напряжении 60 В в течение 40 минут для получения достаточной толщины пленки АОА. Затем подавали на образец обратное напряжение. В режиме постоянного тока (0,2 А) время 3 часа, температура электролита 30 °С. После подачи обратного напряжения пленка легко отделялась от алюминиевой основы. Наконец, полученную пленку оксида алюминия погружали в 5 % раствор фосфорной кислоты для образования сквозной мембраны, т.е. вскрытия закрытых пор.

Результаты. На рис. 2 показана толстая пленка оксида алюминия, полученная анодированием при 40 °С и 60 В в течение 40 минут.

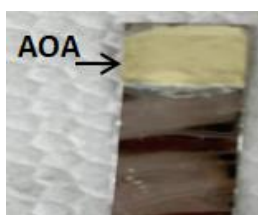


Рис. 2. Пленка АОА, полученная анодированием при 40 °С и 60 В в течение 40 мин (оптический микроскоп, увеличение x20)

На рис. 3 показан результат использования обратного напряжения при 30 °С в течение металлической подложки, при этом пленка АОА полностью повторяет форму поверхности металлической подложки из алюминия.

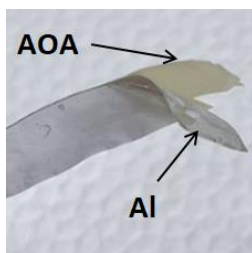
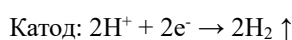


Рис. 3. Пленка АОА отделена от поверхности алюминиевой подложки при использовании обратного напряжения через 2,5 ч реакции при 30 °С в режиме постоянного тока (0,2 А), оптический микроскоп, увеличение x20

Отделение плёнки АОА при использовании обратного напряжения происходит из-за того, что на поверхности алюминиевой подложки начинает выделяться газообразный водород:



Пузырьки водорода постепенно «выталкивают» пленку АОА с поверхности подложки. При этом АОА получается чистой и не имеет посторонних загрязнений.

После отделения пленки ее погружали в 5 % раствор H_3PO_4 на 1 час, при этом цвет пленки менялся на белый (рис. 4), а ее масса уменьшалась с 0,0032 г до 0,0016 г. Уменьшение массы мы связываем с тем, что часть АОА растворяется в растворе H_3PO_4 , причем это именно та часть, которая «закрывает» поры.



Рис. 4. Пленка АОА, полученная после погружения в 5 % раствор H_3PO_4 на 1 ч, (оптический микроскоп, увеличение x20)

Заключение. Анодная пористая пленка АОА, полученная методом анодирования алюминиевой фольги, может быть электрохимически разделена путем приложения обратного напряжения на электроды. Разработаны условия отделения пленки: напряжение, концентрация электролита время и температура процесса.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Rapid electrochemical separation of anodic porous alumina films from aluminum surfaces using a highly safe sodium chloride–ethylene glycol solution // *Electrochimica Acta* – 2022. – Vol. 27. – P.

УДК 544.478.1, 544.473-039.63, 504.75

**ПЕРЕРАБОТКА РАСТИТЕЛЬНОЙ ВОЗОБНОВЛЯЕМОЙ БИОМАССЫ МИСКАНТУСА
И ШЕЛУХИ ОВСА В МУРАВЬИНУЮ КИСЛОТУ В ПРИСУТСТВИИ Mo-V-P
ГЕТЕРОПОЛИКИСЛОТНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ**

И.А. Черенков, И.А. Лукоянов, Т.Б. Медведева, М.Н., Тимофеева

Научный руководитель: профессор, д.х.н. В.Н. Пармон, доцент, к.х.н. Н.В. Громов

Институт катализа СО РАН,

Россия, г. Новосибирск, пр-т Академика Лаврентьева, 5, 630090

e-mail: gromov@catalysis.ru

**PROCESSING OF PLANT RENEWABLE BIOMASS OF MISCANTHUS AND OAT HUSK
INTO FORMIC ACID IN THE PRESENCE OF Mo-V-P HETEROPOLY ACID CATALYSTS**

I.A. Cherenkov, I.A. Lukoyanov, T.B. Medvedeva, M.N. Timofeeva

Scientific Supervisor: Prof., Dr., V.N. Parmon, Assoc. Prof., PhD., N.V. Gromov

Boreskov Institute of Catalysis SB of the RAS, Russia, Novosibirsk, Akademika Lavrentieva ave., 5, 630090

Abstract. *The study will present the results of hydrolysis-oxidation of plant raw biomass (Miscanthus and oat husks) into formic acid (FA). Soluble bifunctional heteropoly acids (HPAs) with different vanadium contents were chosen as catalysts for the process. The most optimal composition of the catalytic system was selected and in its presence process conditions were optimized. The influence of the acidity and structure of the heteropoly anion on the yield of FA was also investigated.*

Введение. Использование молекулярного водорода в качестве источника энергии представляется перспективной и экологически чистой альтернативой ископаемому углеводородному сырью. Однако, транспортировка и хранение H_2 дорогостоящие и требуют строгого соблюдения требований к безопасности. Для решения проблем логистики и безопасности можно использовать доноры водорода, такие как органические кислоты (муравьиная, уксусная) и спирты (метанол, этанол и др.). Муравьиная кислота (МК) представляется перспективным источником водорода, поскольку в 1 л МК содержится до 53 г H_2 [1]. Кроме того, МК может заменить водород в процессах восстановления. В настоящее время синтез муравьиной кислоты осуществляют из формиата натрия, получаемого путем пропускания CO через гидроксид натрия при повышенных давлений и температуры, с его последующей обработкой концентрированной серной кислотой с образованием целевого продукта.

Альтернативным способом получения МК является синтез кислоты путем гидролиза-окисления растительного возобновляемого сырья и/или его основных компонентов. Перспективными катализаторами такого процесса представляются Mo-V-P гетерополикислоты (ГПК) [2, 3]. В литературе синтез МК из углеводного полисахаридного сырья в присутствии ГПК получил название OxFA процесс. ГПК являются бифункциональными катализаторами, обладающими высокой кислотностью. Кроме того, к преимуществам использования ГПК катализаторов можно отнести возможность изменения состава и структуры в широких пределах, что позволяет подбирать наиболее оптимальный состав для используемого сырья. Гидролиз-окисление углеводного полисахаридного сырья представляется

экологически чистым, поскольку в качестве растворителя используется вода, а ГПК входят в список катализаторов «зелёной химии». К преимуществам OxFA процесса можно отнести разнообразие используемого сырья. В качестве субстратов могут использоваться целлюлозосодержащая биомасса, например, отходы древесной промышленности (опилки березы, осины), отходы сельского хозяйства (шелуха овсяной культуры), «энергетические культуры» (мискантус), твердые отходы потребления (макулатура) и др. Концепция широкого использования OxFA процесса позволит значительно уменьшить нагрузку на окружающую среду и сделать значительный шаг для перехода к водородной энергетике.

Целью данной работы является исследование гидролиза-окисления недревесного сырья в присутствии катализаторов ГПК-х (где $x = 1,2,3,4,5,8$).

Экспериментальная часть. В качестве субстратов в работе использовались образцы недревесного сырья: мискантус сибирский и отход сельского хозяйства – шелуха овса.

Растворимые ГПК катализаторы состава $H_{3+x}PMo_{12-x}V_xO_{40}$, (где $x = 1,2,3,4,5,8$) были приготовлены путём кипячения H_3PO_4 и предварительно механоактивированной смеси оксидов MoO_3 и V_2O_5 .

Процесс проводили в автоклаве высокого давления (Autoclave Engineers, USA) при давлении воздушной среды 5-50 атм, в интервале температур 130-180°C и при постоянном перемешивании (1000 об/мин). Полученные реакционные растворы анализировали методом ВЭЖХ (Shimadzu Prominence LC-20, Rezex ROA-Organic Acid H+ column (Phenomenex, 300 mm×5.0 mm)).

Результаты. В исследовании будет продемонстрирована возможность получения МК из образцов растительной биомассы мискантуса и шелухи овса. Подбран наиболее оптимальный состав катализатора. Проведена оптимизация условий протекания процесса в присутствии наиболее эффективного состава ГПК катализатора. Исследовано влияние кислотности катализатора и его структуры на выход целевого продукта и конверсию субстрата.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (пр. 17-73-30032).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Valentini F., Kozell V., Petrucci C., Marrocchi A., Gu Y., Gelman D., Vaccaro L. Formic acid, a biomass-derived source of energy and hydrogen for biomass upgrading // Energy & Environmental Science. – 2019. – V. 12, № 9. – P. 2646-2664.
2. Gromov N. V., Taran O. P., Delidovich I. V., Pestunov A. V., Rodikova Y. A., Yatsenko D. A., Zhizhina E. G., Parmon V. N. Hydrolytic oxidation of cellulose to formic acid in the presence of Mo-V-P heteropoly acid catalysts // Catalysis Today. – 2016. – V. 278. – P. 74-81.
3. Gromov N.V., Medvedeva T.B., Lukoyanov I.A., Panchenko V.N., Timofeeva M.N., Taran O.P., Parmon V.N. Formic Acid Production via One-Pot Hydrolysis-Oxidation of Starch over Quaternary Ammonium Salts of Vanadium-Containing Keggin-Type Heteropoly Acids // Catalysts. – 2022. – V. 12., N 10. – P. 1252:1-13.

УДК 544.478.1, 544.473-039.63, 504.75

ГИДРОЛИЗ-ДЕГИДРАТАЦИЯ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ, ВЫДЕЛЕННОЙ ИЗ МИСКАНТУСА СИБИРСКОГО, В ПРИСУТСТВИИ ПРИГОТОВЛЕННЫХ СВЧ-МЕТОДОМ КАТАЛИЗАТОРОВ НА ОСНОВЕ ОКСИДА ЦИРКОНИЯ

К.С. Черепанова, Т.Б. Медведева, А.В. Жужгов

Научный руководитель: доцент, к.х.н. Н.В. Громов

Институт катализа СО РАН,

Россия, г. Новосибирск, пр-т Академика Лаврентьева, 5, 630090

E-mail: gromov@catalysis.ru

HYDROLYSIS-DEHYDRATION OF CELLULOSE ISOLATED FROM SIBERIAN MISCANTHUS IN THE PRESENCE OF MICROWAVE DERIVED ZIRCONIUM OXIDE CATALYSTS

K.S. Cherepanova, T.B. Medvedeva, A.V. Zhuzhgov

Scientific Supervisor: Asso. Prof., PhD., N.V. Gromov

Boriskov Institute of Catalysis SB of the RAS, Russia, Novosibirsk, Akademika Lavrentieva ave., 5, 630090

E-mail: gromov@catalysis.ru

***Abstract.** The paper shows the possibility of obtaining 5-hydroxymethylfurfural and glucose from cellulose isolated from the energy culture of Siberian miscanthus. Hydrolysis-dehydration of isolated cellulose was realized in the presence of microwave synthesized zirconium dioxide catalysts.*

Введение. Разработка технологий на основе рекуперации ценных химических соединений из растительной биомассы и/или ее компонентов решает сразу несколько экономических и экологических задач. Получаемые соединения – молекулы платформы (от англ. Platform molecules), имеют высокую стоимость и спрос в различных отраслях промышленности. Например, к таким соединениям относится 5-гидроксиметилфурфурол (5-ГМФ), который выступает альтернативным предшественником для производства полимеров, лекарственных средств, а также экологически безопасных октановых добавок. Сегодня 5-ГМФ получают путем дегидратации фруктозы, которая является пищевым продуктом. Использование в качестве субстратов растительного сырья не пищевого назначения. Использование сырья не пищевого назначения позволит конкуренцию между

Традиционно 5-ГМФ получают из фруктозы, что приводит к конфликту между пищевыми и непищевыми направлениями использования земельных ресурсов. Переход на несъедобную растительную биомассу или ее компоненты позволит решить эту проблему. Например, в качестве сырья можно использовать сельскохозяйственные отходы (солома и шелуха злаковых, жмых масличных и жмых сахарных культур), энергетические культуры (мискантус), где содержание полисахаридов достигает 75 мас. %.

Цель. Данная работа направлена на получение 5-гидроксиметилфурфурола и глюкозы из целлюлозы, выделенной из биомассы мискантуса Сибирского, ее путем гидролиза-дегидратации в присутствии катализаторов ZrO_2 , приготовленных СВЧ-обработкой предшественника циркония.

Экспериментальная часть. В качестве катализаторов были использованы образцы оксида циркония (IV). Катализаторы ZrO_2 были приготовлены путем СВЧ-обработки нитрата циркония (IV)

(Acros Organics). В ходе синтеза варьировались следующие параметры обработки предшественника: время обработки, мощность излучения печи (Pyro, Millestone), температура процесса. Были получены 9 образцов катализаторов ZrO_2 -СВЧ. Приготовленные каталитические системы исследованы комплексом физико-химических методов (низкотемпературная адсорбция N_2 , РФА, $pH_{\text{суспензии}}$).

В качестве субстрата использовали образец микрокристаллической целлюлозы и образцы целлюлозы, выделенные из мискантуса путем его окислительной делигнификации (образцы ДМи-0(10/20/30)) по методике [1], адаптированной для недревесного сырья. Перед делигнификацией мискантус был подвергнут механической активации в планетарной мельнице в течении 10-30 мин (образцы Ми-10(20/30)). Образцы мискантуса и целлюлозы исследованы методами РФА и ИК-спектроскопии. Варочные растворы исследованы методом ВЭЖХ с предварительной дериватизацией 2,4-динитрофенилгидрозином. Образец целлюлозы с наименьшим содержанием остаточного лигнина был подвергнут дополнительной пероксидной отбелке (образец ДОМи-10) [2].

Приготовленные каталитические системы ZrO_2 -СВЧ были испытаны в процессе гидролиза-дегидратации с модельным субстратом – целлюлозой микрокристаллической ($T = 190\text{ }^\circ\text{C}$, отношение субстрат / катализатор – 16/1) и образцами ДМи-10.

Результаты. Текстульные характеристики приготовленных катализаторов исследованы низкотемпературной адсорбцией N_2 . Удельная площадь поверхности образцов ZrO_2 -СВЧ находится в диапазоне 18-186 $\text{m}^2/\text{г}$. Согласно данным анализа РФА, образцы ZrO_2 -СВЧ-1(2/3/4/6) имеют кристаллическую структуру с моноклинной и тетрагональной фазами, а образцы катализаторов ZrO_2 -СВЧ-5(7/8/9) – рентгеноаморфную структуру. Параметр поверхностной кислотности оценен по значению $pH_{\text{суспензии}}$, значения которого находились в диапазоне 1,9-6,6.

В ходе работы были определены оптимальные параметры окислительной делигнификации: температура процесса – $100\text{ }^\circ\text{C}$, гидромодуль – 26, загрузка катализатора сульфата марганца (II) – 1 мас. %, концентрация пероксида водорода и уксусной кислоты – 6 и 25 мас. % соответственно, время механической активации мискантуса – 10 минут. В результате процесса делигнификации мискантуса содержание остаточного лигнина в образцах выделенной целлюлозы не превышало 9 мас. %. Дополнительная отбелка и активация целлюлозы позволили получить образец ДОМи-10 с содержанием лигнина, равным 1 мас. %. По данным РФА индекс кристалличности (ИК) для исходных образцов мискантуса Ми-0(10/20/30) находится в диапазоне 73-76 %. Делигнификация мискантуса (образцы ДМи-0(10/20/30)) приводит к увеличению ИК до 82 %. Показано, что время механической активации оказывает слабое влияние на данный показатель. ИК-спектры образцов целлюлозных продуктов содержат полосы при 3600-3200, 2900, 1430, 1370, 1320 и 890 cm^{-1} , характерные для целлюлозы. Отмечено, что в образцах ДМи-10(20/30) и ДОМи-10 существенно снижается интенсивность полосы в области 1502 cm^{-1} , характеризующей валентные колебания $C = C$ ароматических колец и внеплоскостное колебание $C - O$ арильной группы в остаточном лигнине. Определен выход моносахаридов в варочном растворе, который составил 20 мас. %.

Основными продуктами процесса гидролиза-дегидратации микрокристаллической целлюлозы в присутствии всех ZrO_2 -СВЧ являлись 5-ГМФ и глюкозы. В качестве побочных продуктов наблюдали образование органических кислот (молочная, муравьиная, леулиновая кислоты). Показано, что наибольшей каталитической активностью обладает образец ZrO_2 -СВЧ-9. В присутствии данного

катализатора выход целевых продуктов, глюкозы и 5-ГМФ, составил 31 и 17 мол. % соответственно. При испытании данной системы с образцом целлюлозы ДОМи-10 удается получить 5-ГМФ с выходом 7 мас. %.

Заключение. В работе была приготовлена серия катализаторов ZrO_2 -СВЧ (9 образцов), полученных СВЧ-обработкой предшественника циркония. Каталитические системы исследованы комплексом физико-химических методов (низкотемпературная адсорбция N_2 , РФА, $pH_{\text{суспензии}}$). В ходе работы были получены образцы целлюлозы, выделенные из мискантус Сибирский путем окислительной делигнификации, оптимальные параметры которой были подобраны. Образцы мискантуса (Ми-0(10/20/30)) и целлюлозы, выделенной из мискантуса (ДМи-0/10/20/30, ДОМи-10), исследованы методами РФА и ИК-спектроскопии. Показано, что из микрокристаллической целлюлозы можно получить 5-ГМФ и глюкозу с выходом 17 и 31 мол. % соответственно. Из образца целлюлозы ДОМи-10 удается получить 5-ГМФ с выходом 7 мас. %.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (№22-23-01012).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Sudakova I.G. Experimental and Mathematical Optimization of the Peroxide Delignification of Larch Wood in the Presence of $MnSO_4$ Catalyst // Catalysis in Industry. – 2020. – Vol. 12., No 3. – P. 265-272.
2. Пат. 2370532 РФ. МПК С 12 N 1/20. Способ ферментации растительного материала и культивирования бактерий, экстракт ферментированного растительного материала, порошок экстракта ферментированного растительного материала и их применение / Г.И. Сома. Заявлено 22.09.2004; Оpubл. 10.02.2008, Бюл. №29. – 32 с.

УДК 616.5-089-74

**FLUOROPOLYMER MEMBRANES WITH PIEZOELECTRIC PROPERTIES FOR ORAL MUCOSA
REGENERATION**

U.V. Chernova¹, S.A. Krikova², T.H. Tran¹, A.D. Koniaeva²

Scientific Supervisor: Ph.D., E.N. Bolbasov¹

¹Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050

²Siberian State Medical University, Russia, Tomsk, 2 Moskovsky trakt, 634050

E-mail: chernova489@gmail.com

**ФТОРСОДЕРЖАЩИЕ ПОЛИМЕРНЫЕ МЕМБРАНЫ С ПЬЕЗОЭЛЕКТРИЧЕСКИМИ
СВОЙСТВАМИ ДЛЯ РЕГЕНЕРАЦИИ СЛИЗИСТОЙ ОБОЛОЧКИ ПОЛОСТИ РТА**

У.В. Чернова¹, С.А. Крикова², Т.Х. Тран¹, А.Д. Коняева²

Научный руководитель: к.т.н. Е.Н. Больбасов¹

¹Национальный исследовательский Томский политехнический университет

Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050

²Сибирский государственный медицинский университет

Россия, г. Томск, Московский тракт, 2, 634050

E-mail: chernova489@gmail.com

Abstract. В настоящей работе представлены результаты исследований структуры и свойств двух типов полимерных мембран для регенерации слизистой оболочки ротовой полости, изготовленных из политетрафторэтилена (ПТФЭ) и сополимера винилиденфторида с тетрафторэтиленом (ВДФ-ТеФЭ). Методом атомно-силовой микроскопии исследована структура и пьезоэлектрические свойства мембран. Показано, что оба типа мембран сформированы хаотично переплетающимся между собой ультратонкими волокнами, при этом волокна ВДФ-ТеФЭ мембран обладают выраженными пьезоэлектрическими свойствами. В сравнительном эксперименте на лабораторных животных установлена высокая способность ВДФ-ТеФЭ мембран регенерировать слизистую оболочку ротовой полости.

Introduction. Wounds of the oral mucosa occur in 42 % of the population throughout life, therefore, in modern surgical practice, their healing is an urgent problem. Traditionally, Gore-Tex® paraelectric fluoropolymer membranes are used to close wound defects [1]. Membranes made of copolymer of vinylidene fluoride and tetrafluoroethylene demonstrate piezoelectric properties, which makes it possible to provide physiotherapeutic treatment of a wound defect under the membrane without electric current sources. However, there are few comparative studies of membranes with paraelectric properties and membranes with piezoelectric properties. The purpose of the study is to provide a comparative analysis of membranes with paraelectric properties made from polytetrafluoroethylene (PTFE) and membranes with piezoelectric properties made from a copolymer of vinylidene fluoride and tetrafluoroethylene (VDF-TeFE).

Research methods. For PTFE membranes producing, a spinning solution was obtained by mixing a polyvinyl alcohol (JSC Vekton, Russia) 10 % aqueous solution with a PTFE (JSC Halopolymer, Russia) aqueous

suspension in a 50:50% wt. ratio of solution and suspension. For VDF-TeFE membrane making, a 6 % wt. solution was prepared of a copolymer of vinylidene fluoride and tetrafluoroethylene (JSC Halopolymer, Russia) in a mixed solvent. Mixed solvent consisted of acetone (JSC EKOS-1, Russia) and dimethylformamide (JSC EKOS-1, Russia) in a ratio of 85:15 % wt., respectively. Composite membranes were formed on a rotating assembly manifold using a NANON-01A electrospinning facility (MESS, Japan). After that, the composite PTFE membrane was quenched in a muffle furnace [2] and the composite VDF-TeFE membrane was crystallized in a muffle furnace [3].

The topography and piezoelectric properties of the membrane-forming fibers were studied by piezoelectric force microscopy (PFM) using an Ntegra Prima atomic force microscope (NT-MDT, Russia). To study the surface topography, the microscope was equipped with an NSG10/Pt cantilever (NT-MDT, Russia). To study the piezoelectric properties of fibers, the microscope was equipped with an NSG30/Au cantilever (NT-MDT, Russia). The measurements of the piezoelectric response were carried out in a quasi-static regime at the frequencies 20 kHz with the 10 V amplitude of a.c. excitation signal. Studies of the polymer membranes effect on the oral mucosa regeneration were carried out on laboratory animals, namely, Wistar rats. Graphic images were processed using Axio Vision (Carl Zeiss, Germany) and Image, version 1.52u (USA).

Results. Topography, d_{33} coefficient, phase image and piezoelectric amplitude distribution of these fibers are presented in Figure 1.

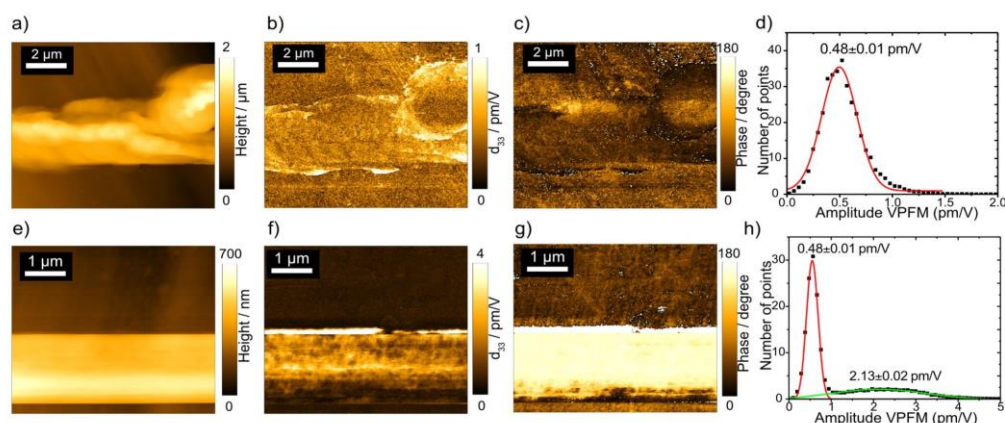


Fig. 1. Vertical PFM images of PTFE and VDF-TeFE fibers: (a) Topography, (b) VPFM amplitude, (c) VPFM phase images and (d) VPFM amplitude distribution of PTFE fiber; (e) Topography, (f) VPFM amplitude, (g) VPFM phase and (h) VPFM amplitude distribution of VDF-TeFE fiber

The topography of PTFE fibers is different from that of VDF-TeFE fibers. PTFE fibers have domains with different shapes and the diameter of fiber is about 774 ± 5 nm (Fig. 1 a). Vertical PFM (VPFM) amplitude of PTFE is almost the same as aluminum foil (Fig. 1 b, c and d), however, on the edge the authors observed some piezoelectric response, which could be related to the defects on the edge of PTFE. In consequence, VPFM amplitude of these fibers is different (see Fig. 1 f). As it is shown in the Fig. 1 f and 1 g, the vertical piezoelectric amplitude d_{33} of VDF-TeFE is firstly experimentally demonstrated in this article and can reach up to 4 pm/V, therefore, the piezoelectric response of the presence of contrast of VPFM amplitude in Fig. 1 f is related to polydomain with the size of tens of nanometers in VDF-TeFE. The contrast in the VPFM phase images is related to different polarization directions. Fig. 1 h shows the distribution of d_{33} coefficient, and the average d_{33} coefficient of aluminum foil and fibers, which was fitted by Gaussian distribution, equals 0.48 ± 0.01 and 2.13 ± 0.02 pm/V.

Figure 2 shows the results that were obtained for the area of the oral mucosal defect under the membrane, depending on the type of membrane used on days 3, 7 and 12 of the experiment.

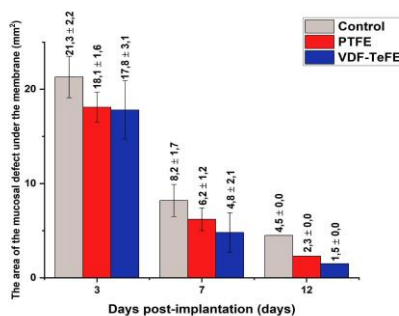


Fig. 2. The area of the oral mucosal defect under the membranes on days 3, 7 and 12 of the experiment

The area of the oral mucosal defect is greater on the third day after surgery in the control group than in the groups where the wound defects were covered with membranes and equals $21.3 \pm 2.3 \text{ mm}^2$. There were no statistical differences in wound closure with membranes (Fig. 2). On the seventh day after the operation, the area of the oral mucosal defect in the control group was $8.2 \pm 1.7 \text{ mm}^2$. The area of the oral mucosal defect is $6.2 \pm 1.2 \text{ mm}^2$ in the group where the wound defect was closed with a PTFE membrane, which is 29% more than the area of the oral mucosal defect in the group where the wound defect was closed with a VDF-TeFE membrane. On the twelfth day after the operation, a scar was formed at the site of the oral mucosa defect. The area of the scar in the control group is 4.5 mm^2 , 2.3 mm^2 in the group where the wound defect was closed with a PTFE membrane, and 1.5 mm^2 in the group where the wound defect was closed with a VDF-TeFE membrane.

Conclusion. A comparative analysis was carried out for membranes made from polytetrafluoroethylene and membranes made from a copolymer of vinylidene fluoride and tetrafluoroethylene. The use of polymeric membranes to close wound defects accelerated the regeneration process and reduced the severity of the inflammatory response compared to the treatment method, when the wound defect remains open. However, membranes made from PTFE do not demonstrate electrical activity and are less effective when used as a material for closing wound defects of the oral mucosa. Membranes made from VDF-TeFE exhibit piezoelectric properties and are more efficient.

REFERENCES

1. Godin, M. S., Waldman, S. R., & Johnson Jr, C. M. (1995) The use of expanded polytetrafluoroethylene (Gore-Tex) in rhinoplasty: A 6-year experience. Archives of otolaryngology–head & neck surgery, no. 121, 10, pp. 1131–1136.
2. Melnik, E., Stankevich, K., Zinoviev, A., Poletikina, E., Andreev, A., Buznik, V., & Bolbasov, E. (2022) Effect of heat treatments and aggressive media on mechanical properties of porous polytetrafluoroethylene membranes fabricated via electrospinning. Jour. Fl. Chem., no. 264.
3. Konyaeva, A.D., Varakuta, E.Yu., Leiman A.E., Bolbasov E.N., & Chernova, U.V. Osobennosti neovaskulyarizatsii ranevogo defekta slizistoy obolochki polosti rta v khode yego regeneratsii pri zakrytii polimernoy p'yezoelektricheskoy membranoy (Peculiarities of neovascularization of a oral mucosa wound defect during its regeneration with a polymeric piezoelectric membrane). Byulleten' eksperimental'noy biologii i meditsiny, vol. 174, no. 12, pp. 780–785.

УДК 621.3.032.35

**ИССЛЕДОВАНИЕ ЦИНК-СУЛЬФИДНЫХ ЛЮМИНОФОРОВ С ТИТАН-ГИДРИДНЫМ
ПОКРЫТИЕМ КАК ПЕРСПЕКТИВНЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ СОЗДАНИЯ
САМОСВЕТАЮЩИХСЯ РАДИОЛЮМИНОФОРОВ**

М.А. Швиндин

Научный руководитель: профессор, д.т.н., М.М. Сычев

Санкт-Петербургский государственный технологический институт (Технический университет)

Россия, г. Санкт-Петербург, дом 24-26/49 литера А, Московский проспект, 190013

E-mail: shvandin2012@yandex.ru

**INVESTIGATION OF ZINC-SULFIDE PHOSPHORS WITH A TITANIUM-HYDRIDE COATING
AS PROMISING MATERIALS FOR THE CREATION OF SELF-LUMINATING
RADIOLUMINOPHORES**

M.A. Shvandin

Scientific Supervisor: Prof., Dr. M.M. Sychev

St. Petersburg State Institute of Technology (Technical University), Russia, Saint Petersburg, building 24-

26/49 letter A, Moskovsky ave., 190013

E-mail: shvandin2012@yandex.ru

***Abstract.** In the course of the work, samples of ZnS radioluminescent phosphors were studied for the possibility of creating a new type of radioluminescent light source, where the isotope and phosphor are a single whole. Deposition of titanium hydride in several stages by the iodine transport method was carried out, the spectra and brightness of radioluminescence were measured, and it was found that titanium hydride improves the brightness properties compared to samples clad with titanium.*

Введение. Радиолюминесцентные источники света с газообразным тритием нашли широкое применение в качестве автономной подсветки со сроком службы 10 лет и более [1].

Однако они имеют недостаточную яркость свечения, а также хрупкую конструкцию трубки, поэтому предлагается использовать твердотельные источники вместо газовых, которые представляют собой подложку из нержавеющей стали с нанесённой плёнкой тритида титана (TiT) и люминофорным экраном на основе ZnS. Для дальнейшего улучшения светоизлучающих характеристик твердотельных источников можно применить электронно-лучевое воздействие на кристаллическую структуру люминофора. Проведённые исследования подтверждают верность данного подхода [2, 3].

Другим же путем создания твердотельных радиолюминесцентных источников света являются различные способы связывания радиоизотопа и люминофора в единую самосветящуюся композицию. Для этой цели можно использовать кристаллические матрицы на основе микропористого кремния, цеолитов и аэрогелей, способные включать в себя большие количества трития, либо же нанести тритид титана (TiT) на поверхность частиц люминофора газотранспортным методом. В данной работе был использован последний вариант. Всё вместе это позволит достичь объёмной люминесценции и повысить яркость свечения за счёт равномерного распределения изотопа по всему объёму кристаллических зёрен.

Экспериментальная часть. В ходе работы были использованы отечественные радиоломинофоры на основе ZnS марки ФК-1063 с активатором в виде Cu производства ЗАО НПФ Люминофор, имеющие удельную поверхность $0,39 \text{ м}^2/\text{г}$. С целью нанесения титанового покрытия на поверхность частиц люминофора была выбрана методика йодного транспорта, которая широко используется для нанесения функциональных покрытий на подложки из BN, SiC, алмаза и металлов. [4, 5]. Исходная шихта состояла из люминофора, кристаллического I_2 и порошка титана.

Для выбора оптимальной толщины титановой пленки, при которой не происходит полного поглощения света, были синтезированы два образца с различным содержанием титана в шихте. Для образца с содержанием титана в 4% расчетная толщина пленки составила 300 нм, а для образца с 13 % титана - 500 нм. На данном этапе исследований для моделирования свойств пленки тритида титана, в качестве заменителя дорогого и труднодоступного трития был использован водород. После процесса плакирования трубки подключались через редукторы к баллону с водородом и в течение 3 часов отжигались в печи при температуре 700°C для образования гидрида титана.

Результаты. Согласно измерениям яркости радиолоуминесценции, представленным на рисунке 1, из-за титановой плёнки происходит ослабление яркости свечения. Очевидно, что наибольшее ослабление имеет образец с 13 % Ti в шихте по сравнению с исходным неплакированным люминофором. Это же можно наблюдать и на спектрах люминесценции, представленных на рисунке 2. Для обоих образцов снижается интенсивность свечения на каждой из спектральных полос с максимумами на длинах волн 450 («синяя» область) и 524 («зелёная» область) нм. Для всех спектров характерны одинаковые пики, те же, что и для оригинального люминофора, т.е. перераспределения спектральных полос не происходит.

Последующее гидрирование плакированных люминофоров приводит к росту яркости радиолоуминесценции для всех образцов, независимо от количества титана в шихте. Для образца с 4 % Ti наблюдается рост яркости в 3 раза по сравнению образцом до гидрирования, для образца с 13 % Ti прирост находится на уровне 11 % соответственно. Это может быть связано с тем, что плёнка на основе гидрида титана является более прозрачной в оптическом диапазоне по сравнению с исходной титановой.

Помимо прочего для образцов были сделаны микрофотографии методом СЭМ для анализа их размера, а также установления факта плакирования порошка люминофора. На рисунке 3 видна неоднородная структура как для образцов до гидрирования, так и после, осаждение титана на поверхности происходит островками, размер у частиц титана варьируется в широком пределе до 20 мкм.

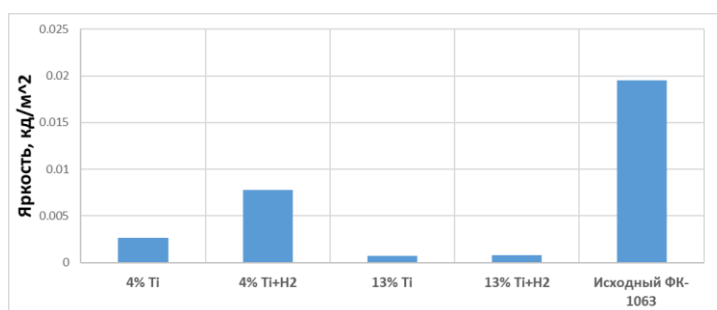


Рис. 1. Яркость радиолоуминесценции до и после гидрирования для плакированных люминофоров

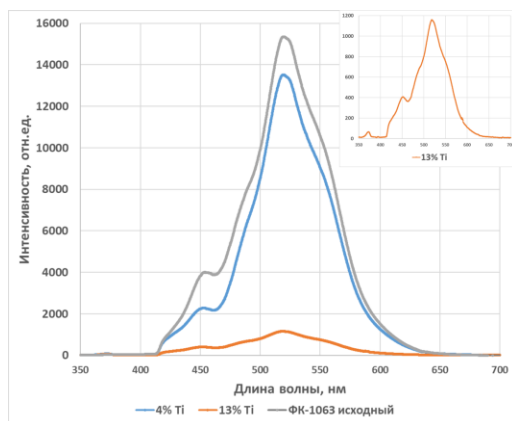


Рис. 2. Спектры люминесценции для плакированных люминофоров без гидрирования

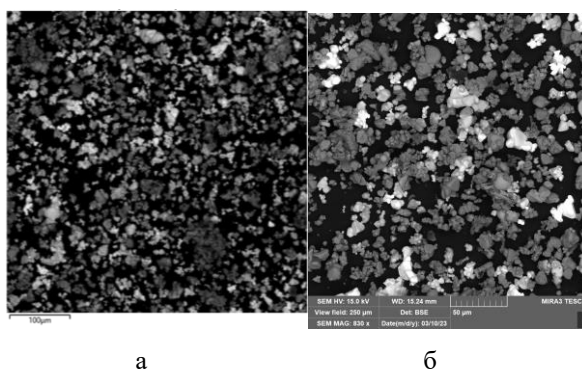


Рис. 3. Микрофотографии плакированных люминофоров с содержанием титана в шихте 13%:
а – до гидрирования; б – после гидрирования

Заключение. Таким образом, полученные данные подтверждают возможность создания самосветящихся радиолюминофоров. Вместо обычного водорода и отдельного тритиевого источника в дальнейшем предлагается нанести тритий непосредственно на сам люминофор для образования устойчивой плёнки тритида титана на поверхности частиц.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Радиолуминесцентные излучатели / Г.А. Михальченко. – М.: Энергоатомиздат, 1988. – 152 с.
2. Bakhmetyev V.V., Zelenina E.V., Shvindin M.A. Synthesis of ZnS:Cu,Br radioluminescent phosphors using the electron-beam treatment and studying their characteristics // «Journal of Physics: Conference Series». – 2021. – Vol. 2056. – P. 1-8.
3. Zelenina E.V., Bakhmetyev V.V., Sychov M.M., Shvindin M.A. Synthesis and Electron-Beam Modification of Zinc-Sulphide Phosphors for Solid-State Radioluminescent Light Sources (SRLS) // «Materials Science Forum». – 2021. – Vol. 1040. – P. 35-40.
4. Богданов С.П. Йодотранспортный метод получения покрытий на порошках // Известия Санкт-Петербургского государственного технологического института (технического университета). – 2012. – №16 (42). – С. 24-28.
5. Ролстен Р.Ф. Йодидные металлы и йодиды металлов. – М.: Metallurgy, 1968. – 524 с.

УДК 616-74

**МАГНИТОАКТИВНЫЕ КОМПОЗИТНЫЕ КОНДУИТЫ ДЛЯ ВОССТАНОВЛЕНИЯ
НЕРВНОЙ ТКАНИ**

Л.Е. Шлапакова, М.А. Сурменева

Научный руководитель: профессор, д.т.н. Р.А. Сурменев

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050

E-mail: les2@tpu.ru

MAGNETOACTIVE COMPOSITE CONDUITS FOR NERVE TISSUE REGENERATION

L.E. Shlapakova, M.A. Surmeneva

Scientific Supervisors: Prof., Dr., R.A. Surmenev

Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050

E-mail: les2@tpu.ru

Abstract. *Peripheral nerve injury is a considerable issue, which may threaten mobility and sensory function, leading to permanent function loss. To date, the most clinically applied approach for bridging nerve injuries is autologous nerve grafting. However this approach is far from an ideal option due to the donor site morbidity, donor shortage, risks of infections or neuroma formation and so on. An effective therapeutic strategy is urgently needed worldwide to overcome the current limitations. Tubular nerve guidance conduits are gaining attraction to bridge two injured nerve ends and provide physical protection and directional guidance for nerve regeneration. In the present study, we developed novel magnetic composite conduits based on biocompatible and bioresorbable poly-3-hydroxybutyrate (PHB) and citric acid-modified magnetite (Fe_3O_4 -CA) nanoparticles for nerve tissue engineering applications. Highly magnetic Fe_3O_4 -CA nanoparticles were synthesized by chemical co-precipitation of iron salts. The PHB/ Fe_3O_4 -CA conduits were fabricated by a versatile electrospinning technique. Subsequently, the composite conduits were comprehensively investigated by various methods. The influence of Fe_3O_4 -CA incorporation on the PHB morphology, topography, crystalline structure, and physico-mechanical properties is carefully discussed. As a result, magnetoactive conduits possess the structure, mechanical and magnetic characteristics appropriate for nerve tissue restoration and can potentially provide magnetic stimulation of nerve lesion repair in an external magnetic field. Thus PHB/ Fe_3O_4 -CA conduits are prospective candidates for clinical therapy of long-gap nerve injuries.*

Введение. Повреждения периферической нервной системы ведут к потере сенсорной и моторной функций конечностей, что может привести к длительной потере трудоспособности и инвалидности пациентов. Повреждения длиной свыше 1–2 см требуют операции по восстановлению функции нерва. Ежегодно в России в проведении таких операций нуждается от 4 до 7 тысяч человек [1]. На данный момент «золотым стандартом» восстановления нервов является имплантация донорского нерва. Этот метод обладает рядом недостатков, а именно: нехватка доноров, отторжение донорского нерва, риски инфекций и нейромы, неполное восстановление функций нерва и др. Поэтому ведется поиск альтернативных методов, например, имплантация биоактивных биоразлагаемых материалов для

стимуляции восстановления поврежденного нерва. Конduit для восстановления нервной ткани предоставляет собой трубку, которая соединяет концы поврежденного нерва и обеспечивает физическую защиту и направление роста новой нервной ткани [2]. Важнейшим свойством материалов для тканевой инженерии является биоактивность, поэтому необходимо снабжать кондуиты биохимическими, физическими и/или топографическими факторами для активации роста нервной ткани. Электрическую стимуляцию могут осуществлять пьезоэлектрические полимеры, которые генерируют электрический заряд в ответ на механическую деформацию [3], например, биосовместимый и биоразлагаемый поли-3-оксибутират (ПОБ). Другой стратегией инициировать восстановление нервов является добавление в полимерную матрицу магнитных наночастиц (МНЧ) с последующим применением внешнего магнитного поля (МП) [4]. При этом МНЧ намагничиваются в МП и осуществляют механическое давление на клеточные мембраны и органеллы. Наночастицы магнетита (Fe_3O_4) широко используются в биомедицине благодаря высоким магнитным и механическим свойствам, биосовместимости, химической стабильности. Мы предполагаем, что пьезоэлектрические и магнитные стимулы могут оказывать синергический эффект на процесс восстановления периферических нервов. Целью данного исследования является получение и характеристика магнитоактивных пьезополимерных кондуитов на основе ПОБ и наночастиц магнетита, модифицированных лимонной кислотой (ЛК).

Экспериментальная часть. Наночастицы Fe_3O_4 были получены химическим соосаждением солей железа (II) и (III) и покрыты ЛК для повышения биосовместимости и снижения агломерации. Кондуиты ПОБ и ПОБ/ Fe_3O_4 -ЛК (8 мас. %) изготовлены методом электроформования, универсальным методом получения высокопористых нано- и микроволоконных материалов для тканевой инженерии с высокой удельной поверхностью и контролируемыми механическими свойствами [2, 4]. В качестве коллектора использовалась вращающаяся стальная спица с диаметром 2 мм. Морфология и топография частиц и кондуитов исследовалась методами сканирующей электронной микроскопии (СЭМ, Quanta 600, Япония) и атомной силовой микроскопии (АСМ, Ntegra Spectra II, Нидерланды). Кристаллическая структура образцов была исследована методом рентгенофазового анализа (РФА, Rigaku MiniFlex 600, Япония). Дифференциальная сканирующая калориметрия (DSC Q2000, США) использовалась для оценки термических свойств кондуитов в диапазоне 50...250°C. Физико-механические испытания на одноосное растяжение трубчатых образцов проводились на универсальной испытательной машине Instron 3369 (Instron, США) с применением изготовленных на заказ креплений.

Результаты. Снимки СЭМ (Рис. 1, б-в) кондуитов ПОБ и ПОБ/ Fe_3O_4 -ЛК демонстрируют проницаемую пористую структуру, представленную бездефектными однородными волокнами со случайным расположением и диаметрами волокон (d) $0,9 \pm 0,2$ и $1,2 \pm 0,1$ мкм, соответственно (Табл. 1). Пористая структура способствует обмену нутриентами, метаболитами и газами между внешней и внутренней средой кондуита. В дополнение, высокая удельная поверхность повышает адгезию клеток, а сообщающиеся поры способствуют трехмерному росту клеток. Микротопография кондуита ПОБ/ Fe_3O_4 -ЛК значительно улучшилась в сравнении с чистым кондуитом ПОБ, что подтверждается исследованиями СЭМ и АСМ. На основании профилей топографии кондуитов выявлено увеличение значения средней шероховатости поверхности ПОБ/ Fe_3O_4 -ЛК от $11,2 \pm 1,9$ до $19,4 \pm 5,5$ нм. Развитая поверхность композита обеспечивает значительную площадь для адгезии и пролиферации клеток, что предпочтительно для материалов для тканевой инженерии.

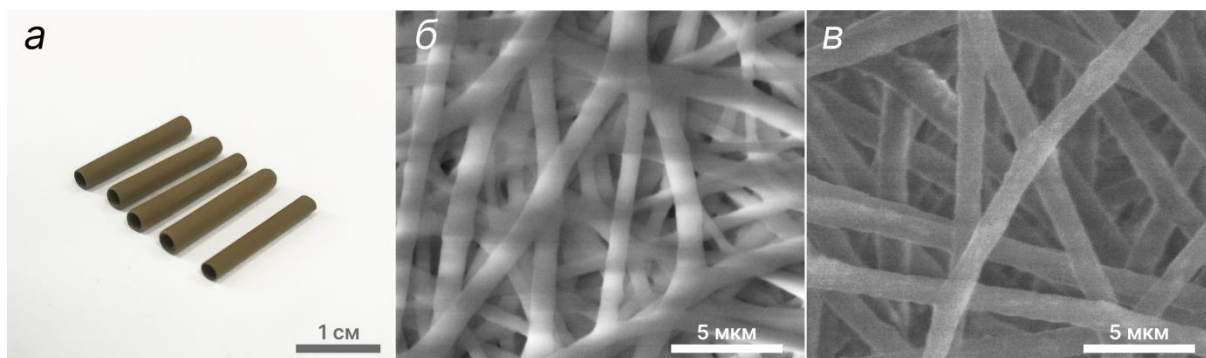


Рис. 1. Композитные кондуиты ПОб/ Fe_3O_4 -ЛК (а); изображения СЭМ кондуитов ПОб (б) и ПОб/ Fe_3O_4 -ЛК (в)

РФА позволил предположить, что добавление частиц Fe_3O_4 -ЛК увеличивает содержание электроактивной β -фазы ПОб в композитных кондуитах, о чем свидетельствует более интенсивный рефлекс при $2\theta=20^\circ$, соответствующий плоскости (110) кристаллической β -фазы ПОб. Увеличение β -фазы положительно влияет на пьезоотклик ПОб [3], следовательно, кондуиты ПОб/ Fe_3O_4 -ЛК могут обеспечивать более эффективную электрическую стимуляцию в сравнении с чистым ПОб. Согласно данным ДСК (Рис. 2, а; Табл. 1), внедрение магнитных частиц приводит к снижению степени кристалличности композитных кондуитов от 59 до 54% вследствие агломерации Fe_3O_4 -ЛК, которая ограничивает мобильности макромолекул ПОб и затрудняет их упорядоченное расположение. Важно отметить, что пластичность композитного кондуита ПОб/ Fe_3O_4 -ЛК значительно улучшается по сравнению с контрольным образцом, что соответствует механическим свойствам мягких тканей, в т.ч. нервов. Модуль Юнга, характеризующий жесткость материала, снижается от 468 ± 11 до 221 ± 52 МПа, в то время как удлинение до разрыва увеличивается от $17,9\pm 3,6$ до $28,6\pm 2,9\%$ для чистых и композитных кондуитов, соответственно (Табл. 1). Таким образом, кондуиты ПОб/ Fe_3O_4 -ЛК обладают большей гибкостью и пластичностью в сравнении с гомополимером, что является необходимым свойством кондуитов для нервной ткани [2]. Значения намагниченности насыщения наночастиц Fe_3O_4 -ЛК и магнитоактивных кондуитов составляют $61,9\pm 0,3$ и $7,4\pm 0,1$ эме/г, соответственно (Табл. 1), что позволяет оказывать магнитную стимуляцию восстановления нервной ткани с приложением внешнего МП [4].

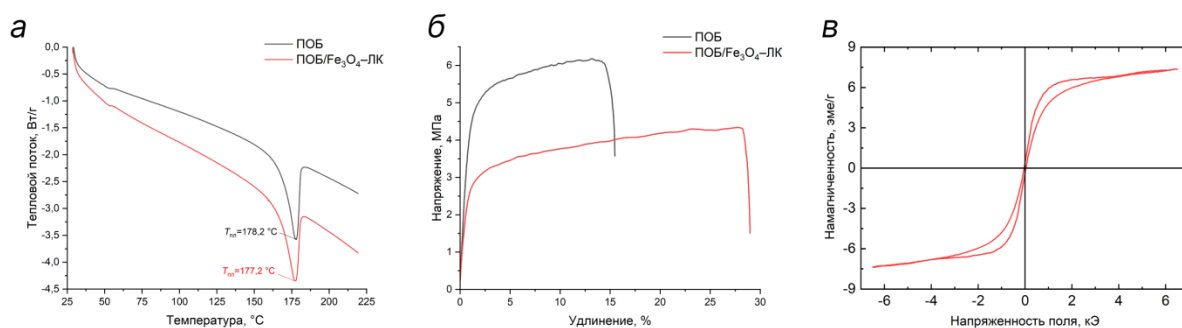


Рис. 2. Кривые ДСК (а) и кривые «напряжение–деформация» (б) исследуемых кондуитов; петля магнитного гистерезиса композитного кондуита (в)

Таблица 1

Физико-химические свойства исследуемых кондуитов

Параметр	ПОБ	ПОБ/Fe ₃ O ₄ -ЛК
Диаметр волокон d , мкм	$0,9 \pm 0,2$	$1,2 \pm 0,1$
Пористость P , %	$83,5 \pm 2,1$	$82,3 \pm 1,1$
Средняя шероховатость R_a , нм	$11,2 \pm 1,9$	$19,4 \pm 5,5$
Степень кристалличности X_c , %	59	54
Максимальная прочность σ_{max} , МПа	$6,2 \pm 0,7$	$3,9 \pm 0,7$
Модуль Юнга E , МПа	468 ± 11	221 ± 52
Удлинение до разрыва ε , %	$17,9 \pm 3,6$	$28,6 \pm 2,9$
Намагниченность насыщения σ_s , эме/г	–	$7,44 \pm 0,07$

Заключение. В результате проведенных исследований получены новые электроформованные магнитоактивные кондуиты для инженерии нервной ткани с требуемой морфологией, структурой и механическими свойствами. Выявлено влияние магнитного наполнителя Fe₃O₄-ЛК на свойства ПОБ в композитных кондуитах. Предложенный материал перспективен для дальнейших исследований *in vitro* и *in vivo* с последующим применением в клинической терапии повреждений нервной системы.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ (проект № 20-63-47096). Выражаем благодарность Мухортовой Ю.Р. за помощь в синтезе магнетита, Парию И. за проведение измерений АСМ и Вагнеру Д.В. за проведение магнитометрии.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Журбин Е.А. Возможности ультразвукового исследования в диагностике и хирургическом лечении повреждений периферических нервов конечностей: Автореф. Дис. ... канд. мед. наук. – Санкт-Петербург, 2018. – 22 с.
2. Behtaj S., Ekberg J. A. K., St John J. A. Advances in electrospun nerve guidance conduits for engineering neural regeneration // *Pharmaceutics*. – 2022. – Vol. 14., No. 2. – P. 219.
3. Chen P. et al. Ultrasound-driven electrical stimulation of peripheral nerves based on implantable piezoelectric thin film nanogenerators // *Nano Energy*. – 2021. – Vol. 86. – P. 106123.
4. Funnell J. L. et al. Assessing the combination of magnetic field stimulation, iron oxide nanoparticles, and aligned electrospun fibers for promoting neurite outgrowth from dorsal root ganglia *in vitro* // *Acta Biomaterialia*. – 2021. – Vol. 131. – P. 302-313.

УДК 666.3-492.2

АБРАЗИВНЫЙ ИЗНОС ДВОЙНЫХ КОМПОЗИТОВ ZrB_2-TaB_2-SiC

В.В. Шмаков^{1,2}, А.С. Буяков²

Научный руководитель: профессор, д.т.н., С.П. Буякова^{1,2}

¹Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050

²Институт физики прочности и материаловедения СО РАН

Россия, г. Томск, пр. Академический, 2/4, 634055

E-mail: vvs82@tpu.ru

ABRASIVE WEAR OF ZrB_2-TaB_2-SiC DOUBLE COMPOSITES

V.V. Shmakov^{1,2}, A.S. Buyakov²

Scientific Supervisor: Prof. Dr., S.P. Buyakova^{1,2}

¹Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050

²Institute of Strength Physics and Materials Science SB RAS, Russia, Tomsk, Akademicheskii str., 2/4, 634055

E-mail: vvs82@tpu.ru

Abstract. The work is devoted to the study of the abrasive wear of ceramic materials of the ZrB_2-TaB_2-SiC system, which has a dual composite structure, of the "composite in composite" type, where the matrix is represented by ZrB_2-SiC , and the inclusions by TaB_2-SiC . The studied ceramics were obtained by hot pressing with different ratios of the matrix and inclusions from 90/10 to 50/50. Sample with a homogeneous distribution of components served as a control. It has been found that the increase in content is included in the catastrophic drop in wear resistance. The volume loss of DC10, DC20 and HC samples was shown to be 0.037%, 0.05% and 0.057%, respectively. At the same time, the consumption of DC40 and DC50 while passing the same distance lost 3.97% and 5.71% of the initial volume, respectively.

Введение. Диборид циркония и композиты на его основе являются одними из самых привлекательных материалов из класса высокотемпературных керамик. Помимо высокой температуры плавления (>3000 °C) и относительно низкой плотности ($\sim 6,09$ г/см³), ZrB_2 обладает высокой твердостью и стойкостью к окислению [1, 2]. Комбинация этих свойств позволяет рассматривать керамику на основе ZrB_2 в качестве тепловой защиты плазменных электродов, ядерных реакторов и др. [3, 4]. Кроме того, дибориды переходных металлов используют в качестве режущего инструмента и деталей машин, работающих в условиях абразивного износа [5, 6]. В качестве износостойкой керамики наиболее распространено применение плотных оксидов алюминия, диоксида циркония и карбида кремния [7]. Однако, авторы работы указывают, что полученные композиты системы $SiC-Al_2O_3-(SiO_2)$ имеют максимальную температуру эксплуатации не более 1350 °C, что сильно уступает композитам на основе системы ZrB_2-SiC , которые способны работать при температуре выше 2000 °C [8]. Фактором, существенно ограничивающим применения керамик в целом, является их низкая вязкость разрушения. При этом при повышенных температурах в керамиках может быть реализован эффект самозалечивания дефектов и самовосстановление свойств. Приложение принципов структурного дизайна и организации двойной керамической структуры позволит спроектировать материал, который будет адекватно реагировать на внешние воздействия [9]. Ранее [10] было показано, что формирование двойной композиционной

структуры позволяеткратно увеличить вязкость разрушения материала и создать условия для реализации процесса высокотемпературного самозалечивания эксплуатационных дефектов. Данная работа посвящена исследованию абразивного износа системы ZrB_2 -SiC-TaB₂ со структурой типа «композит в композите».

Экспериментальная часть. Порошки ZrB_2 , SiC и TaB₂ были подвергнуты высокоэнергетической механической активации в планетарном смесителе типа АГО-2 в течение 3 мин при частоте вращения барабанов 1820 об/мин. Матрица исследуемых керамик была представлена ZrB_2 и SiC, в качестве включений выступали композиционные гранулы на основе TaB₂ и SiC. Дисперсные гранулы сферической формы получали методом лиофильной сушки. В качестве контрольного образца исследован композит аналогичного фазового состава с гомогенным распределением компонентов в объеме материала. Исследуемые керамики были получены методом горячего прессования в среде аргона при температуре 1750 °С, с выдержкой в течение 20 минут. Гомогенный композит обозначен НС, двойные композиты обозначены DCX, где X отражает количество включений в составе (об. %). Испытания на абразивный износ производили согласно стандарту ASTM G65-04. В процессе испытания на образец действовала нагрузка равная 13,61 кг при пройденном расстоянии 4309 м. Во время испытания силикатный песок, фракцией 200-300 мкм, попадал в место контакта ролика и образца со скоростью потока 370 ± 5 г/мин. Оценка изменения объема исследуемых образцов в процессе испытания осуществлялась с учетом износа контактного ролика.

Результаты. На рисунке 1 (а) показана зависимость потери объема всех исследуемых образцов от пройденного расстояния. Поскольку образцы двойных композитов с соотношением матрицы и включений 60/40 и 50/50 изнашиваются заметно более интенсивно, эти образцы отсутствуют на рисунке 1 (б). Наименьшей потерей объема характеризуются образцы с соотношением матрицы и включений DC10, DC20 и НС.

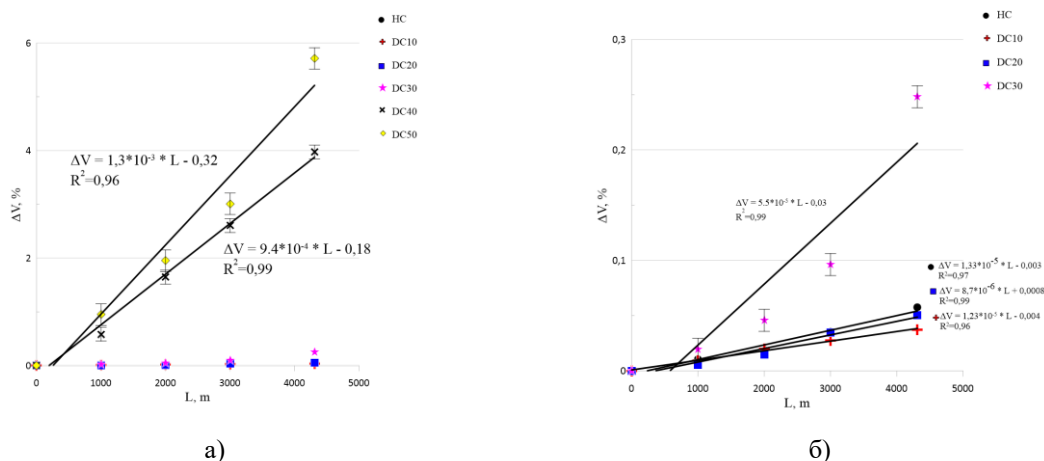


Рис. 1. Зависимость потери объема исследуемых образцов от пройденного расстояния

а) – все образцы; б) – без 60/40 и 50/50

На рисунке 2 показана поверхность износа образцов. Видно, что образец НС не имеет следов вырывания зерен с поверхности. Образцы DC10 и DC20 демонстрируют незначительные следы износа с вырыванием некоторых зерен с поверхности. Образец DC30 заметно более изношен, чем предыдущие. На его поверхности явно выраженный след износа. На поверхности образцов DC40 и DC50 после износа наблюдается рельеф в месте контакта образцов с резиновым роликом.

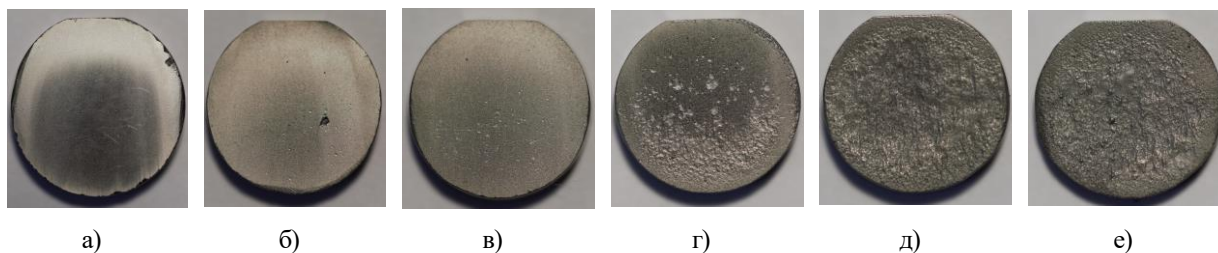


Рис. 2. Поверхность износа образцов: а – гомогенный; б – 90/10; в – 80/20; г – 70/30; д – 60/40; е – 50/50

Заключение. Показано, что увеличение объемного содержания включений в двойных композиционных материалах системы $ZrB_2-SiC-TaB_2$ приводит к катастрофическому снижению износостойкости композитов. Наименьшую потерю объема демонстрируют образцы DC10, DC20 и HC, потеря объема которых, после 4309 метров пути составила 0,037 %, 0,05 % и 0,057 % соответственно. Образцы DC40 и DC50 при прохождении того же пути теряют 3,97 % и 5,71 % объема соответственно. Увеличение интенсивности износа с увеличением объемного содержания включений, связано со слабыми границами раздела матрица/включения, где при взаимодействии с абразивными частицами, происходит вырывание зерен включений.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИФПМ СО РАН, тема номер FWRW-2021-0009.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Fahrenholtz W.G., Hilmas G.E., Talmy I., Zaykoski J.A. Refractory diborides of zirconium and hafnium // Journal of the American Ceramic Society. – 2007. – Vol. 90., №. 5. – P. 1347-1364.
2. Sciti D., Guicciardi S., Bellosi A. Properties of a pressureless-sintered ZrB_2-MoSi_2 ceramic composite // Journal of the American Ceramic Society. – 2006. – Vol. 89., №. 7. – P. 2320-2322.
3. Wang C.A., Wang M.F. Thermal shock behavior of ZrB_2-SiC ceramics with different quenching media // Frontiers of Materials Science. – 2013. – Vol. 7., №. 2. – P. 184-189.
4. Levine S.R., Opila E.J., Halbig M.C., Kiser J.D., Singh M., Salem J.A. Evaluation of ultra-high temperature ceramics for aeropropulsion use // Journal of the European Ceramic Society. – 2002. – Vol. 22., №. 14-15. – P. 2757-2767.
5. Venkateswaran T., Basu B., Raju G.B., Kim D.Y. Densification and properties of transition metal borides-based cermets via spark plasma sintering // Journal of the European Ceramic Society. – 2006. – Vol. 26., №. 13. – P. 2431-2440.
6. Xiao G.Q., Fu Y.L., Zhang Z.W., Hou A.D. Mechanism and microstructural evolution of combustion synthesis of $ZrB_2-Al_2O_3$ composite powders // Ceramics International. – 2015. – Vol. 41., №. 4. – P. 5790-5797.
7. Medvedovski E. Wear-resistant engineering ceramics // Wear. – 2001. – Т. 249., №.9. – С. 821-828.
8. Debnath D., Chakraborty S., Mallick A. R., Gupta R. K., Das P. K. Mechanical, tribological and thermal properties of hot pressed ZrB_2-SiC composite with SiC of different morphology // Advances in Applied Ceramics. – 2015. – Vol. 114., №.1. – P. 45-54.
9. Launey M.E., Ritchie R.O. On the fracture toughness of advanced materials // Advanced Materials. – 2009. – Vol. 21., №.20. – P. 2103-2110.
10. Buyakov A., Shmakov V., Buyakova S. Dual composite architectonics: Fracture toughness and self-healing of $ZrB_2-SiC-TaB_2$ based UHTC // Ceramics International. – 2022.

УДК 533.9.07

**ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ПОЛУЧЕНИЯ ОКСИДНЫХ КОМПОЗИЦИЙ
ДЛЯ REMIX-ТОПЛИВА С ПОМОЩЬЮ ПЛАЗМОХИМИЧЕСКОГО СИНТЕЗА**Д.С. Щербина

Научный руководитель: доцент, к.ф.н., А.Г. Каренгин
Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050
E-mail: dss44@tpu.ru

**RESEARCH OF THE PROCESS OF OBTAINING OXIDE COMPOSITIONS FOR REMIX
FUEL BY MEANS OF PLASMOCHEMICAL SYNTHESIS**D.S. Shcherbina

Scientific Supervisor: Assoc. Prof., Ph.D., A.G. Karengin
Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050
E-mail: dss44@tpu.ru

***Abstract.** The search was carried out for compositions of water-organic nitrate solutions from uranium, plutonium and magnesium that meet the criteria of adiabatic temperature and low calorific value, licensed by the "TERRA" program. The synthesis was carried out at atmospheric pressure and at a temperature of 300 to 6000 K*

Введение. На сегодняшний день АЭС производят значительную часть мощностей для мировой энергетики. Тенденции к развитию и расширению данной отрасли огромны. Также, данной отрасли уделяется значительное внимание в силу ее экологичности и надежности, именно поэтому рассматриваются различные способы по улучшению производительности АЭС всеми возможными способами. Одним из способов является переход на замкнутый топливный цикл и, как следствие, создание необходимого топлива, которое бы подходило под данный процесс. Таким топливом, на сегодняшний день, является REMIX-топливо, относящееся к дисперсионному ядерному топливу (ДЯТ). Использование REMIX-топлива приводит к экономии урана, так как потенциально имеется возможность в рециклировании плутония без его существенной деградации. Таким образом, переработка с некоторым повторным дообогащением может обеспечивать многократное возвращение топлива в реактор, что сокращает потребление урана реактором и накопление отработанного ядерного топлива. В то время как обычное топливо деградирует на столько, что становится полностью непригодным для работы. Плазмохимический метод получения высокодисперсных порошков оксидных композиций может составить серьезную конкуренцию существующим методам, так как имеет ряд преимуществ, таких как: одностадийность, компактность технологического оборудования, высокая скорость. Целью работы являлось моделирование и исследование процесса плазмохимического синтеза оксидных композиций с использованием лицензионной программы «ТЕРРА» и определение оптимального состава растворов водно-органических нитратных растворов (ВОНР), обеспечивающего их энергоэффективную плазменную обработку. В данной работе представлены результаты теоретических исследований процесса плазмохимического синтеза оксидных композиций из растворов ВОНР, включающих

органический компонент (этанол, ацетон), водные растворы нитратов делящихся (уран, плутоний) и матричных (магний) металлов.

Экспериментальная часть. Магний был выбран из-за его низкого сечения захвата тепловых нейтронов (0,06 барн), отсутствия взаимодействия с ураном, относительной простоты производства и прочности сплавов [1]. Низшую теплотворную способность водно-органического нитратного раствора определяли по следующему уравнению [2].

$$Q_H^p = \frac{(100 - W - A)Q_H^c}{100} - \frac{2,5W}{100},$$

где – низшая теплотворная способность горючего компонента, МДж/кг; W – содержание воды, A – негорючих минеральных веществ в композиции %; Коэффициент 2,5 учитывает скрытую теплоту испарения воды при 0 °С, МДж/кг. Более объективным показателем горючести водно-органического нитратного раствора является адиабатическая температура горения, которую оценивали по данной формуле:

$$T_{ад} = \frac{(100 - v_{ox})Q_H^p + v_{ox}C_{ox}t_{ox}}{100VC}.$$

Водно-органические нитратные растворы, имеющие $T_{ад} \approx 1500$ К, обеспечивают их энергоэффективную плазменную переработку в воздушно-плазменном потоке.

Результаты. Оптимальные значения теплотворной способности и температуры при коэффициентах α (отношении делящегося компонента к неделящемуся) равному показано на рис. (1 – 4).

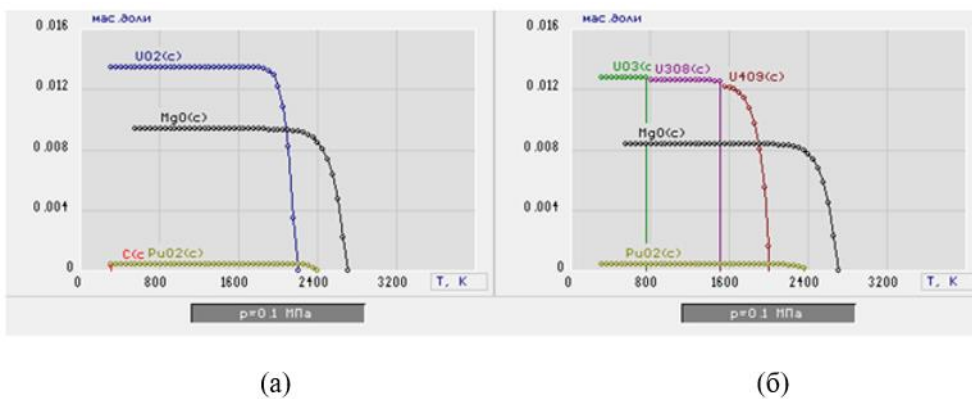


Рис. 1. Зависимость состава основных продуктов на основе этанола от температуры после плазменной обработки при $\alpha=0,033$ и массовой доле воздуха 71 % (а) и 74 % (б). MgO 40 %, ВОHP-65

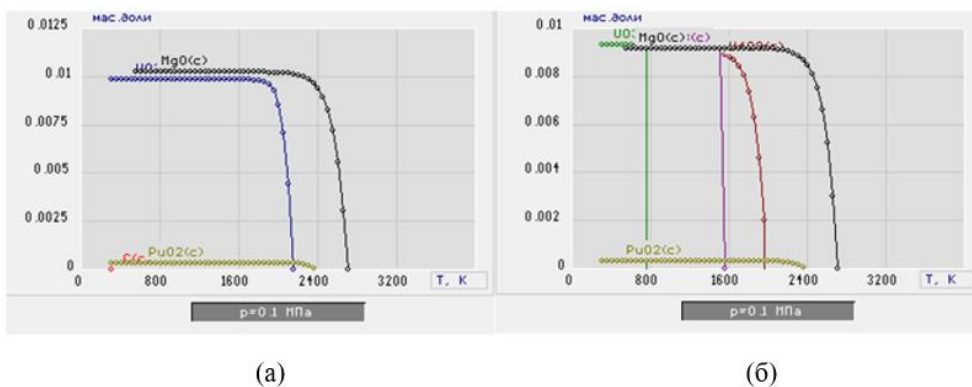


Рис. 2. Зависимость состава основных продуктов на основе этанола от температуры после плазменной обработки при $\alpha=0,033$ и массовой доле воздуха 71 % (а) и 74 % (б). MgO 50 %, ВОHP-67

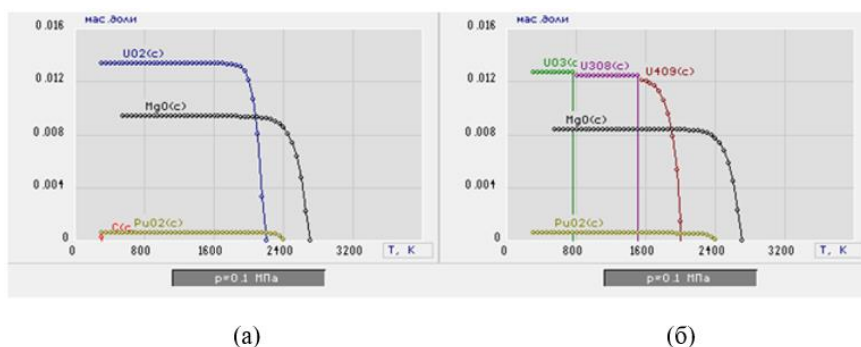


Рис. 3. Зависимость состава основных продуктов на основе этанола от температуры после плазменной обработки при $\alpha=0,044$ и массовой доле воздуха 71 % (а) и 74 % (б). MgO 40 %, ВОНР-74

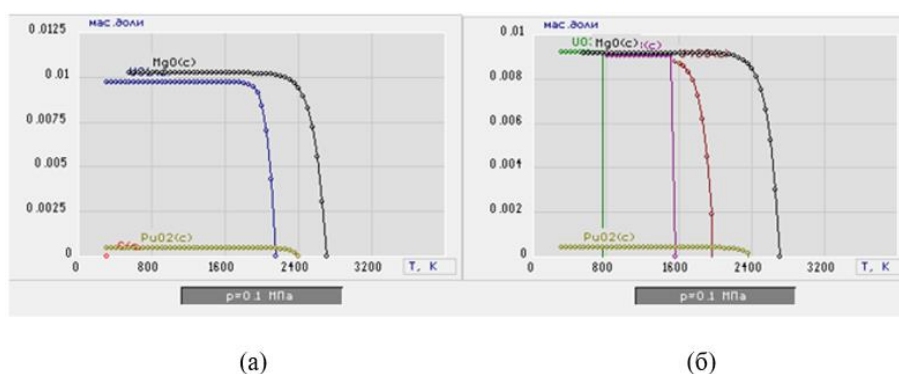


Рис. 4. Зависимость состава основных продуктов на основе этанола от температуры после плазменной обработки при $\alpha=0,044$ и массовой доле воздуха 71 % (а) и 74 % (б). MgO 50 %, ВОНР-76

Таблица 1

Результаты расчета показателей ВОНР

ВОНР, №	Воздух, %	UO ₂	U ₃ O ₈	U ₄ O ₉	UO ₃	PuO ₂	MgO	C	Q _{нр} , МДж/кг	T _{ад} , К	Э _{уд} , МДж/кг
65	73	+	-	-	-	+	+	-	8,49	1596,4	78,766
67	73	+	-	-	-	+	+	-	8,47	1587,9	90,622
74	73	+	-	-	-	+	+	-	8,49	1596,2	78,8241
76	73	+	-	-	-	+	+	-	8,48	1588,1	90,5645

Только 4 ВОНР соответствуют требованиям, обеспечивающих их энергоэффективную плазменную переработку. Все 4 ВОНР получены исключительно на этаноле при $\alpha = 0,033$ и $0,044$ при высокой массовой доле содержания MgO (40 и 50%) и высоком содержании воздуха (72 и 73%).

Заключение. Результаты расчетов могут быть использованы при создании технологии и оборудования для плазмохимического синтеза оксидных композиций из ВОНР и других растворов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kleykamp H. Selection of materials as diluents for burning of plutonium fuels in nuclear reactors // Journal of Nuclear Materials. – 1999. – Vol. 1. – P. 1-11.
2. Novoselov I., Karegin A., Shamanin I., Alyukov E. & Gusev A. Plasmachemical synthesis of nanopowders of yttria and zirconia from dispersed water-salt-organic mixtures // AIP Conference Proceedings. – 2018 – P. 1–7.

УДК 530.314.

**ВОЗНИКНОВЕНИЕ ДОПОЛНИТЕЛЬНЫХ РЕФЛЕКСОВ НА
РЕНТГЕНОДИФРАКТОГРАММАХ ТЕЛЛУРИДА КАДМИЯ ПОСЛЕ ОБЛУЧЕНИЕ
ТЕПЛОВЫМИ НЕЙТРОНАМИ**

М.Т. Яров

Научный руководитель: профессор, д.ф.-м.н., Б.И. Махсудов

Таджикский национальный университет,

Таджикистан, г. Душанбе, проспект Рудаки, 17, 734025

E-mail: muh.yarov@mail.ru.

**THE APPEARANCE OF ADDITIONAL REFLEXES ON X-RAY DIFFRACTOGRAMS
OF CADMIUM TELLURIDE AFTER THERMAL NEUTRON IRRADIATION**

M.T. Yarov

Scientific Supervisor: Prof., Dr. B.I. Makhsudov

Tajik National University, Tajikistan, Dushanbe, Rudaki str., 17, 734025

E-mail: muh.yarov@mail.ru.

***Abstract.** In the course of the study, the influence of low thermal neutron fluxes on the structural and electrophysical properties of cadmium telluride semiconductor crystals was studied. It is revealed that the influence of low thermal neutron fluxes leads to an improvement in the structure and an increase in the specific conductivity of crystals. The increase in the specific conductivity of crystals can be associated with the formation of silver and palladium isotopes, which have good electrical conductivity.*

Введение. В последних десятилетиях интерес к получению тонких пленок халькогенидов металлов возрос из-за их потенциального применения в области солнечной энергетики, фотопроводниках, оптической визуализации, записи голограмм и др. Теллурид кадмия CdTe относится к одному из перспективных полупроводниковых халькогенидов группы A^2B^6 , а его оптические и электрофизические параметры делают его потенциальным материалом для создания оптоэлектронных устройств [1].

Получения материалов с заданными характеристиками является трудоёмким процессом. Для того чтобы получить усовершенствованный материал, предлагаются различные технологические методы, одним из которых является облучение с помощью ядерного излучения. Следует отметить, что облучение порой приводит к обратным последствиям, в результате которого свойства материала ухудшаются. Поэтому расчет определенной дозы излучения является основным критерием процесса обработки [2].

Воздействия ядерного излучения на полупроводниковые кристаллы приводят к образованию дефектов кристаллической решетки и различных изотопов, которые могут существенно изменять электрические, рекомбинационные и оптические свойства материала [3]. Для объяснения физических процессов, протекающих при облучении нейтронами, необходимо учитывать фактор образования дополнительных примесей за счет ядерных реакций, протекающих при взаимодействии тепловых и промежуточных нейтронов с атомами основного вещества [4].

В рамках данной работы изучено процесс образования рентгеновских рефлексов на монокристаллах теллурида кадмия после облучение тепловыми нейтронами.

Экспериментальная часть. Для проведения исследования в качестве опытного материала были выбраны 4 монокристаллических полупроводников группы A^2B^6 , в частности CdTe. Полупроводниковые кристаллы выращены методом направленной кристаллизации. После подборки полупроводниковые кристаллы подвергались облучению тепловыми нейтронами из Pu-Be-го источника. Энергия нейтронов данного источника варьируется в интервале от 0 до 10 МэВ, а для выделения тепловых нейтронов между источником и образцом помещался слой парафина. Значения потока тепловых нейтронов и метод измерения электрофизических параметров образцов приведены в [5].

Для выяснения образования примесных изотопов был использован метод рентгеновской дифрактометрии с использованием рентгеновского аппарата ДРОН-3. Снятие характеристик проводилось в интервале углов от 10 до 60°, при анодном токе 6 мА и напряжением между анодом и катодом равным 36 кВ. Для охлаждения анода использовалось поток холодной воды.

Результаты. Рентгенофазовый анализ необлученного теллурида кадмия показывает наличие трех рефлексов, которые отчётливо видны при $2\theta \approx 29; 39$ и 48° (Рис.1). Отражение рентгеновских лучей от определённых плоскостей приводит к образованию данных рефлексов. Из рисунка можно заметить, что кроме перечисленных рефлексов других особо выделенных пиков не существует.

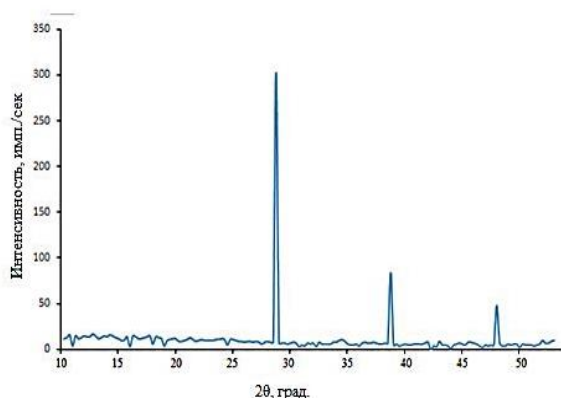


Рис. 1. Рентгенодифрактограмма необлученного образца

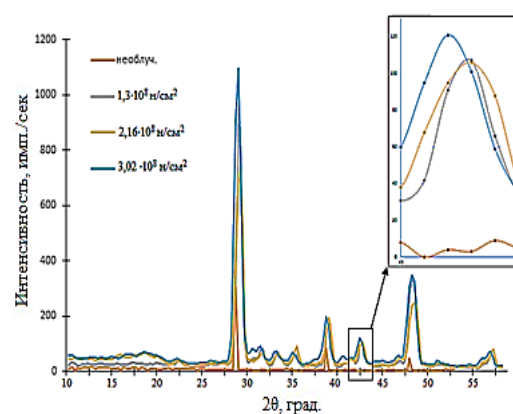
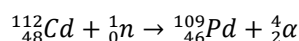
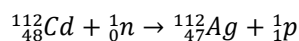


Рис. 2. Рентгенодифрактограмма облученных образцов

После облучения различными потоками тепловых нейтронов на рентгенодифрактограмме можно заметить несколько изменений. Первое - это увеличение интенсивности отраженного рентгеновского излучения в несколько раз. Данный фактор указывает на то что структура кристалла упорядочилась и существовавшие до облучения дефекты кристаллической решетки устранялись. Второе, это появление дополнительных пиков интенсивности, в частности при $2\theta \approx 43,5^\circ$ (Рис.2). Наблюдаемое сдвиг пиков находится в пределах погрешности. Появление этого пика связано с протеканием ядерных реакций тепловых нейтронов с кадмием.

Известно, что кадмий является хорошим поглотителем тепловых нейтронов. Эффективное сечение естественного изотопа составляет 2450 барн, а для изотопа ^{113}Cd данный параметр равняется 20000 барн. Поэтому вероятность протекания ядерных реакций на кадмии весьма велика. Известны два канала протекания ядерных реакций с кадмием [6]:



В результате протекания этих ядерных реакций в полупроводниковом кристалле появляются дополнительные примесные изотопы, приводящие к появлению дополнительных рефлексов в рентгеновской картине кристалла.

Заключение. Облучение полупроводникового кристалла CdTe с помощью тепловых нейтронов до определённого потока приводит к улучшению структуры кристалла. Это связано с рекомбинацией структурных дефектов кристалла. В результате облучения тепловыми нейтронами образуются новые примесные изотопы серебра и палладия, которые в определенной степени способствуют улучшению электрофизических характеристик полупроводниковых кристаллов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Manimozhi T., Ramamurthi K., Maria Angelin Sinthiya M., Karthigeyan A., Bhuvanawari P. V., Ramesh Babu R. Effect of Substrate Temperature on the Properties of Nanocrystalline CdTe Thin Films Coated by Electron Beam Evaporation Method // IJCRGG. – 2015. – V. 7., No. 2. – P. 950-957.
2. Яров М.Т. Влияние потока тепловых нейтронов на постоянные решетки монокристаллов теллурида кадмия // Политехнический вестник. Серия Интеллект. Инновации. Инвестиции. – 2022. –Т. 58., № 2, – С. 8-11.
3. Войцеховский А.В., Коханенко А.П. Радиационное дефектообразование в КРТ при облучении высокоэнергетическими электронами // Известие ТПУ. -2000. – Т. 303., № 2. – С. 104-116.
4. Большакова И.А., Бойко В.М., Брудный В.Н., Каменская И.В., Голин Н.Г., Макидо Е.Ю., Московец Т.А., Меркурисов Д.И. Влияние нейтронного облучения на свойства нитевидных микрокристаллов *n*-InSb // Физика и техника полупроводников. – 2005. –Т. 39., № 7. – С. 814-819.
5. Махсудов Б.И., Акобирова А.Т., Яров М.Т., Шаимов Э. Дж. Влияние облучения тепловыми нейтронами на электрофизические и структурные характеристики CdTe, легированного хлором // Вестник ТНУ. – 2022. – № 1. – С. 116-128.
6. Гордеев И.В., Кардашов Д.А., Малышев А.В. Справочник по ядерно-физическим константам для расчета реакторов. – М.: Атомиздат, 1960. – 278 с.

Научное издание

ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ НАУК

Том 2. Химия

Сборник научных трудов
XX Международной конференции студентов, аспирантов
и молодых ученых

Компьютерная верстка *С.А. Поробова*

Зарегистрировано в Издательстве ТПУ
Размещено на корпоративном портале ТПУ
в полном соответствии с качеством предоставленного оригинал-макета



ИЗДАТЕЛЬСТВО
ТОМСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ